



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
INFRAESTRUTURA, TECNOLOGIA E TERRITÓRIO
(ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA
APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE CONVERSÃO DE ENERGIA E PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

JACQUELINE HAHN BERNARDI

Foz do Iguaçu - PR
2019

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS PARA
APLICAÇÃO EM CONVERSORES DE ENERGIA E PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO**

JACQUELINE HAHN BERNARDI

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Infraestrutura, Tecnologia e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes



ATA DE DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Ao(s) dia(s) 11 do mês de Julho do ano de 2019 realizou-se a apresentação pública de defesa do Trabalho de Conclusão de Curso, intitulado “*Desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicação em sistemas de conversão de energia e produção de hidrogênio*” apresentado pelo discente “*Jacqueline Hahn Bernardi*” do curso de Engenharia de Química. Os trabalhos foram iniciados 14 h 05 min pelo docente orientador **Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes** presidente da banca examinadora, juntamente **Profa. Dra. Janine Padilha Botton¹** (UNILA) e pelo **Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado²** (UNILA).

Observações da Banca Examinadora:

- ☒ APROVADO
☐ APROVADO com alterações
☐ REPROVADO

A Banca Examinadora, ao término da apresentação oral e da arguição do acadêmico, encerrou os trabalhos às 16 h 00. Os examinadores atribuíram as seguintes notas:

Orientador(a)	nota final: <u>10,0</u>	Média final: <u>9,80</u>
Docente ¹	nota final: <u>10,0</u>	
Docente ²	nota final: <u>9,4</u>	

Proclamado o resultado pelo presidente da banca examinadora, encerraram-se os trabalhos e, para constar, eu **Márcio de Sousa Góes** lavrei a presente Ata que assino juntamente com os demais membros da banca.

Foz do Iguaçu, 11 de Julho de 2019.

Orientador(a)

Docente¹

Docente²

AGRADECIMENTO

Primeiramente, agradeço ao orientador deste trabalho, Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes, que com paciência, comprometimento e dedicação guiou-me durante minha jornada na UNILA. Aos demais membros do grupo de pesquisa, Prof. Dr^a Janine Padilha Botton, Sérgio Andres Arguello, Vinicius Campos de Novais, Nathalie Danree Busti, Cristian Stanhaus e Júlio Cesar de Melo, pela cooperação e discussões de trabalhos, amizade, companheirismo, jantas e conversas. Vocês foram fundamentais para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Gostaria de agradecer também aos professores que compõem a banca, Prof.^a Dr.^a Janine Padilha Botton e Prof. Dr. José Ricardo Cezar Salgado, por aceitar o convite de fazer parte da banca avaliadora e pelas considerações e orientações para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vitor Arturo Martinez Leon, meu orientador durante o projeto de monitoria de Cálculo III, sempre um grande incentivador, meu muito obrigado.

Ao Grupo de Pesquisa de Desenvolvimento em Bateras Industriais da Fundação Parque Tecnológico de Itaipu, Fábio Plut, Adalberto Tavares, Rodrigo Palmer, Giovanni Grespan, Charles Phillipus, Natália Fratta, Renato Graciolli, Matheus Müller, Rafael Cunha, Kenny Garcia pela cooperação, incentivo e amizade. Em especial ao Adalberto, que me auxiliou em diversas análises.

Ao grupo de Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos Contendo Terras Raras, em especial ao Prof. Dr. Jefferson Ferrari, por me receber como parte da equipe. Em conjunto, a Universidade Federal de Uberlândia, representando todos os seus laboratórios e funcionários, que permitiu que fossem realizadas diversas análises aqui apresentadas.

Ao Núcleo de Pesquisa em Hidrogênio, ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF), ao Laboratório Engenheira Alves Marques, aos laboratórios didáticos de ensino de química e o de física da UNILA, por ceder o espaço e os equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Em especial aos técnicos Diego Galeano (bolsista técnico), Paula Santos e Wagner Ferreira, pela disponibilidade, treinamentos e apoio.

Agradeço também aos meus colegas de faculdade, tanto em Santa Maria quanto em Foz do Iguaçu, pelas conversas, festas, estudos e, principalmente, amizade. Aos inúmeros amigos que fiz durante meu trabalho na AIESEC *International*, não tenho palavras

suficientes para agradecer por tudo o que me proporcionaram, recordo de todos com muito carinho e espero voltar a vê-los em breve.

À Pró-Reitoria de Graduação da UNILA pelo apoio na participação do XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (Edital 96/2018) e apoio para realização da viagem de estudos para realização deste trabalho (Edital 40/2019).

As agências de fomento Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Chamada Pública FA 09/2016/Edital PRPPG 42/2016. PBA. Edital PRPPG Nº 109), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e também a Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal da Integração Latino-Americana pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

Por último, mas não menos importante, agradeço a minha família, meus pais, meus avós, tios e tias, minhas irmãs Tatiane e Laura. Esta conquista também é de vocês!

BERNARDI, Jacqueline Hahn. **Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados para Aplicação em Conversores de Energia e Produção de Hidrogênio**. 2019. 56 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

RESUMO

A busca por fontes alternativas de energia, principalmente matrizes renováveis, vem crescendo junto com a evolução industrial. Nesse contexto, o desenvolvimento de novos materiais para a produção de energia e combustível é fundamental para proporcionar o desenvolvimento de novos dispositivos, mais eficientes, econômicos e ecológicos. As células solares sensibilizadas por corante são uma alternativa às células solares tradicionais, feitas de silício cristalino de elevada pureza, o principal atrativo desta tecnologia é o uso de matérias alternativas, em especial óxidos semicondutores, que têm menor custo de produção. Dentro destes semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) chama a atenção devido as suas propriedades, em especial a mobilidade eletrônica, entretanto ainda apresenta diversas limitações quanto à estabilidade ao ser aplicado nos dispositivos solares sensibilizados por corante. Uma alternativa para otimizar os dispositivos solares é a otimização morfológica e estrutural do ZnO, que pode ser feita a partir da incorporação de líquido iônico (LI) durante a síntese do material. Neste trabalho foram sintetizadas amostras de ZnO com diferentes concentrações do LI TEA-PS.BF₄ (sigla do inglês *3-triethylammonium-propanesulfonic acid tetrafluoroborate*) incorporado. A via de síntese escolhida foi a hidrotermal, por suas condições favoráveis de aplicação em larga escala. Os líquidos iônicos foram utilizados na síntese do ZnO em concentrações de 5 e 15% (m/m), a 180 °C por 55 horas. Todas as amostras apresentaram uma única fase, confirmada pela análise de difração de raios X. Realizou-se o refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld e foi observado que o LI influencia no tamanho do cristalito, na microdeformação e nos parâmetros da cela unitária. A partir dos pós sintetizados preparou-se uma pasta de cada uma das amostras e essas foram aplicadas, por deposição mecânica, em um substrato de óxido condutor transparente. Ao caracterizar os filmes observou-se um aumento da porosidade para a amostra com 5% de líquido iônico e analogamente um aumento do tamanho médio dos poros. A espectroscopia Raman dos filmes mostrou um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da concentração do líquido iônico, reafirmando os resultados observados no refinamento da estrutura cristalina. A caracterização eletroquímica das células evidenciou a melhoria do fotoânodo com 5% de LI, que apresentou uma eficiência de 2,23% e densidade de corrente de ~7 mA.cm⁻². Em comparação, o fotoanodo sem LI apresentou uma eficiência de 1,93% e densidade de corrente de ~4 mA.cm⁻². Observou-se, por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica, que o líquido iônico contribuiu para a redução da resistência interna de transferência de carga do dispositivo.

Palavras-chave: Óxido de zinco, células solares, líquido iônico, nanomateriais, espectroscopia de impedância eletroquímica.

BERNARDI, Jacqueline Hahn. **Development of Nanostructured Materials for Application in Power Converters and Hydrogen Production**. 2019. 56 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

ABSTRACT

The prospect of alternative sources of energy, especially renewable sources, has been growing along with industrial evolution. Therefore, research of new materials for energy and fuel production are fundamental for the development of more efficient, economical and ecological energy devices. Dye sensitized solar cells are an alternative to traditional solar cells, made of high purity crystalline silicon, since it uses alternative materials, like semiconductor oxides, which have lower costs of production. About the semiconductors, zinc oxide (ZnO) is a research trend due to its properties, in particular, electronic mobility, though it still has a limitation related to its stability when applied in dye cells. An alternative to solar cells optimization is a morphological and structural modification of ZnO, which can be made by incorporation of ionic liquid during the synthesis of the material. In this paper were made samples of ZnO with different compositions of the ionic liquid (IL) TEA-PS.BF₄ (*3-triethylammonium-propanesulfonic acid tetrafluoroborate*) incorporated to the synthesis. The chosen route of synthesis was hydrothermal, due to an easy application on a large-scale production. Three samples were made, Z0 (no LI), Z05 (5% LI) and Z15 (15% LI), all the samples were synthesized at 180 °C for 55 hours. The three samples showed one phase in X-rays diffraction analysis. The structure crystalline the samples were refined by the Rietveld method and it was observed that the IL influences the crystallite size, the microstrain, and cell unit parameters as ionic liquid concentration increases. To apply the samples to solar cells, a paste was prepared from each sample and these pastes were applied by mechanical deposition on a substrate. The films characterization showed an increase of porosity in the sample with 5% of IL and an increase of the average size of the pores. Raman spectroscopy showed an increase of crystallite size as ionic liquid concentration increases, reaffirming the results of the Rietveld method. The electrochemistry characterization of the cells showed an improvement of the photoanode with 5% IL, which had an efficiency of 2,23% and a current density of 7,13 mA.cm⁻², in comparison with the photoanode without IL, Z0, which had an efficiency of 1.93% and a current density of 4.11 mA.cm⁻². It was observed, through electrochemical impedance spectroscopy, that the ionic liquid increases the resistance of charge transfer in the devices.

Key words: Zinc oxide, solar cells, ionic liquid, nanomaterials, electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO.....	17
Figura 2 - Exemplo de arquitetura da CSSC.	19
Figura 3 - Esquema de funcionamento da CSSC desconsiderando as reações de perdas. .	20
Figura 4 - Esquema de produção de hidrogênio por clivagem fotoeletroquímica da água.	22
Figura 5 - Parâmetros da curva j-V.....	27
Figura 6 - Forno de baixo custo utilizado na síntese do ZnO.....	31
Figura 7 - Fluxograma das etapas da síntese de óxido de zinco.....	32
Figura 8 - Fluxograma das etapas de preparo dos dispositivos fotoeletroquímicos.....	35
Figura 9 - Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas com ampliação de 36 a 44 (2θ).....	37
Figura 10 - Gráfico de Rietveld das amostras (a) Z0, (b) Z05 e (c) Z15.....	37
Figura 11 - Espectros de transmitância no infravermelho das amostras Z0, Z05 e Z15. ...	40
Figura 12 - (a) Espectrograma Raman das amostras Z0, Z05 e Z15.....	42
Figura 13 - Imagens de MEV das amostras (a) Z0, (b) Z05 e (c) Z15.....	43
Figura 14 - Imagens de MEV e binárias dos filmes Z0 (a), Z05 (b) e Z15 (c).	44
Figura 15 - Curva j-V das amostras sem (Z0) e com LI (Z05 e Z15) sob iluminação.	46
Figura 16 - Gráfico de espectroscopia de impedância no V_{OC} sob iluminação das amostras sem e com LI.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento experimental da síntese do óxido de Zinco nanoestruturado.	32
Tabela 2 - Rampa de temperatura para calcinação dos filmes de semicondutor.....	34
Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld.....	39
Tabela 4 - Porcentagem de poros e tamanho médio dos poros dos filmes analisados.....	45
Tabela 5 - Parâmetros da curva j-V das células Z0, Z05 e Z15.....	47
Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos das células Z0, Z05 e Z15.	47

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

Símbolos

% m/m	Porcentagem em massa/massa
a	Constante de Rede no Plano Basal (Å)
A	Área (cm ²)
b	Distância Vizinha mais Próxima (Å)
BC	Banda de Condução
c	Constante de Rede na Direção Basal (Å)
C	Corante
C^*	Corante Excitado
c/a	Razão axial
C^+	Corante Oxidado
CA	Corrente Alternada
CC	Corrente Contínua
e^-	Elétron
$h\nu$	Fóton de Luz
I_{CC}	Corrente de curto circuito (A)
J	Densidade de corrente (A/cm ²)
j-V	Curva densidade de corrente-potencial
pH	Escala de acidez e basicidade
Pm	Potência máxima (W)
S	Semicondutor
U	Razão b/c
V_{CA}	Potencial de Circuito Aberto (V)
α e β	Ângulos de ligação (°)
η	Eficiência de fotoconversão (%)
λ	Comprimento de Onda (nm)

Abreviaturas

ALD	Do inglês <i>Atomic Layer Deposition</i>
BEM	Do inglês <i>Molecular Beam Epitaxy</i>
BSE	Do inglês <i>Backscattered Electrons</i>
CBD	Do inglês <i>Chemical Bath Deposition</i>
CE	Contra-elétrodo
CSSC	Células Solares Sensibilizadas por Corante
CVD	Do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>
E	Eletrólito
ED	Eletrodeposição
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FP	Fator de Preenchimento

FRA	Do inglês <i>Frequency Response Analysis</i>
HMTA	Hexametilenotetramina
HOMO	Do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
ICSD	Do inglês <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
LI	Líquido Iônico
LPE	Do inglês <i>Liquid Phase Epitaxy</i>
LUMO	Do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N719	Do inglês <i>cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium</i>
NREL	Do inglês <i>National Renewable Energy Laboratory</i>
OCT	Óxido Condutor Transparente
PLD	Do inglês <i>Pulsed Laser Deposition</i>
PVT	Do inglês <i>Physical Vapor Deposition</i>
S	Semicondutor
SE	Do inglês <i>Secondary Electrons</i>
SILAR	Do inglês <i>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction</i>
UV	Ultravioleta
WE	Do inglês <i>Working Electrode</i>

Unidades e Constantes

ω	Frequência Angular (Hz)
°C	Graus centígrados
A	Ampère - unidade de corrente elétrica
Å	Ångström - unidade de medida (10^{-10} m)
cm ²	Centímetros quadrados - unidade de área
eV	Elétron-volt - unidade de energia
H	Hora
Hz	Hertz - unidade de frequência (s^{-1})
I_{inc}	Intensidade da luz incidente (100 mW.cm^{-2})
kW.m^{-2}	Quilowatts por metro quadrado - unidade de intensidade
Mg	Miligramas
MHz	Mega-hertz - unidade de frequência
mHz	Mili-hertz - unidade de frequência
mol.L^{-1}	Mol por litro - unidade de concentração
nm	Nanômetro - unidade de medida (10^{-9} m)
V	Volts - unidade de tensão
W	Watts - unidade de potência
Θ	Fase (°)
μm	Micrômetro - unidade de medida (10^{-6} m)

Fórmulas Químicas

ZnO	Óxido de Zinco
Pt	Platina
Co	Cobalto
[AlCl ₄] ⁻	Ânion tetracloroaluminato
[BF ₄] ⁻	Ânion Tetrafluoroborato
Cl ⁻	Ânion cloreto
I ⁻	Ânion iodeto
MBI	Do inglês <i>methylbenzimidazole</i>
NaOH	Hidróxido de sódio
H ₂ PtCl ₆	Ácido hexacloroplatínico
I ₂	Iodo
LiI	Iodeto de lítio
NO ₃ ⁻	Ânion Nitrato
SiO ₂	Dióxido de sílcio
TEA	Trietanolamina
TEA-PS	Do inglês <i>3-triethylammonium-propanesulfonic</i>
TEA-PS.BF ₄	Do inglês <i>3-triethylammonium-propanesulfonic acid tetrafluoroborate</i>
TiO ₂	Óxido de titânio
Zn	Zinco
Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Acetato de zinco dihidratado

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	7
LISTA DE TABELAS.....	8
LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS	9
1. INTRODUÇÃO	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO	15
2.1.1 Estruturas Cristalinas do ZnO	16
2.1.2 Óxido de Zinco em CSSC	17
2.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS CSSC.....	18
2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS	20
2.4 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	21
2.5 ANÁLISES	22
2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	23
2.5.2 Difração de Raios X	24
2.5.3 Espectroscopia Raman.....	24
2.5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	25
2.5.5 Análise de Imagens.....	26
2.5.6 Curva Corrente-potencial	26
2.5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	28
3. METODOLOGIA.....	30
3.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO	30
3.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO	30
3.3 PASTA DE ÓXIDO DE ZINCO	33
3.4 PREPARO ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE (OCT)	33
3.5 MONTAGEM DAS CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS	33
3.6 ANÁLISES	35
4. RESULTADOS.....	37
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PÓS DE ZNO - SEM E COM LI	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZNO - SEM E COM LI	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	45
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea busca novas fontes de energia, menos poluentes e renováveis, objetivando eficiência, menor custo e menor impacto no meio ambiente. Destas fontes destaca-se energia solar, já que o Brasil é um país com bons índices de insolação na maior parte do seu território. Segundo Pereira et al (2017), o Brasil possui um potencial de geração de energia a partir do sol em torno de 2.281 kWh/m².ano, mesmo o estado com menor incidência de radiação solar do Brasil possui maior potencial de aproveitamento do que a região mais ensolarada da Alemanha, o país com maior domínio da tecnologia fotovoltaica. Para fins de aplicação, segundo o Ministério de Minas e Energia (2017) uma cidade com 250 mil habitantes consome em média 557 GWh/ano, considerando dispositivos com 12 % de eficiência e o potencial de geração de energia citado acima, seriam necessários 1,74 km² de fotoconversores para produzir a energia elétrica necessária para o consumo doméstico da cidade (WIRTH; SCHNEIDER, 2019).

A energia fotovoltaica é coletada com o auxílio de painéis fotovoltaicos que convertem a energia solar em energia elétrica. Dentre os principais painéis fotovoltaicos, os de silício dominam cerca de 90 % do mercado de aproveitamento de energia solar. Entretanto, esta tecnologia apresenta limitações (como, por exemplo, sensibilidade à altas temperaturas), sem contar o elevado custo de produção/fabricação (LIMA et al, 2017). Além disso, esses tipos de dispositivos necessitam de radiação direta para uma melhor conversão energética, diminuindo a possibilidade de acoplamento direto aos equipamentos industriais (GONG et al, 2017). Essas limitações fazem surgir a necessidade de novas tecnologias de conversão de energia solar, que possibilitem um melhor desempenho em condições de temperaturas elevadas e um menor custo de fabricação (BRAGA, 2014).

Consequentemente, busca-se sistematicamente novas formas de conversão de energia solar em elétrica ou química, tais como, as células solares sensibilizadas por corante (CSSC), células solares de perovskita, de filmes finos, entre outras (O'REGAN; GRÄTZEL, 1991; HOLLARS, 2005; KIM et al, 2012). Basicamente, parte desses sistemas podem ser do tipo regenerativo, que produz corrente elétrica a partir da luz solar, e do tipo que gera combustíveis, como por exemplo, o hidrogênio, meio da fotoclivagem da água (GRÄTZEL, 2001).

Segundo dados da NREL (sigla em inglês para *National Renewable Energy Laboratory*) as CSSC's produzidas até 2017 apresentaram eficiência máxima de 12 %. Em

comparação, às células solares de silício policristalino, comercializadas em larga escala e desenvolvidas desde 1975, têm eficiências em torno de 15-20 % (NREL, 2017). A eficiência das CSSC's ainda pode ser melhorada com a otimização de seus componentes, em especial os fotoânodos, que tem um papel essencial no transporte de carga no dispositivo (FAN; YU; HO, 2017). A área de nanomateriais é relativamente recente, sendo que o estudo de morfologia e estrutura cristalina nos materiais que constituem os fotoânodos se mostra bastante promissor para maximizar a eficiência destes dispositivos, a fim de competir de forma direta com as células solares à base de silício.

Uma estratégia para a otimização estrutural e morfológica dos fotoânodos é a incorporação de líquidos iônicos (LI) como solvente na síntese dos nanomateriais, pois esses líquidos promovem o aumento da área superficial em nanopartículas, produzindo estruturas de alta porosidade (LI et al, 2008; KANG; SUN; HAN, 2016). Devido a essa característica particular, a utilização de líquidos iônicos na síntese de nanomateriais se mostra uma estratégia interessante, já que muitos trabalhos relataram uma relação entre a conversão de energia solar em elétrica e a morfologia e estrutura do fotoânodo (VITTAL; HO, 2017; KUMAR et al, 2017; SENGUPTA et al, 2016).

Em virtude disso, o presente trabalho estudou a influência do líquido iônico Tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio propanosulfônico (TEA-PS.BF₄, sigla em inglês para *3-triethylammonium-propanesulfonic acid tetrafluoroborate*) na síntese do óxido de zinco nanoestruturado para aplicação como fotoânodo em CSSCs. O trabalho desenvolveu uma metodologia de síntese das nanoestruturas, de aplicação do material sintetizado e de montagem dos dispositivos, tendo em vista rotas de fácil *scale-up*, utilizando técnicas e equipamentos de baixo custo e fácil acesso. Tanto o material obtido quanto os dispositivos fotoeletroquímicos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, difração de raios X, microscopia eletrônica e análises eletroquímicas.

Este trabalho está desenvolvido da seguinte forma: na Seção 2 é apresentada a revisão bibliográfica relacionada à fase cristalina e nanopartículas de óxido de zinco, assim como seu uso e forma de síntese, líquidos iônicos, princípio de funcionamento das CSSCs, revisão das técnicas de análise de nanopartículas e dispositivos fotoeletroquímicos. A Seção 3 apresenta a metodologia para o preparo dos semicondutores, montagem das células e de caracterização. Na Seção 4 são apresentados os resultados obtidos em conjunto com a explicação dos fenômenos observados e na Seção 5 tem-se as considerações finais e perspectivas futuras deste trabalho.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção serão abordadas as características estruturais do óxido de zinco, semicondutor sintetizado durante este trabalho, bem como formas de produção de nanopartículas desse material e uma breve introdução sobre líquidos iônicos e sua influência na síntese de nanomateriais. Também será feita uma revisão da aplicação de ZnO em células solares e as metodologias de caracterização, como difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, análise de imagens, curva corrente-potencial e espectroscopia de impedância eletroquímica

2.1 NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um importante material semicondutor com grande variedade de aplicações, como LED, biossensores, sensores de pressão, fotodetector ultravioleta (UV), células solares e geração de energia. Sua separação energética (“*gap* de energia”) é de 3,37 eV, alta o suficiente para que ocorra a injeção de elétrons e para resistir a fotocorrosão (KLINGSHIRN, 2010). Esse óxido possui, dependendo da rota de síntese, uma grande variedade de nanoestruturas, tais como nanofios, nanobastões, nanotubos, nanofitas, nanoesferas, nanoanéis, nanoflores, entre outras estruturas mais complexas (WUU, WU, HORNG, 2012).

As principais abordagens de síntese de nanopartículas de ZnO são o crescimento em fase gasosa e crescimento em solução. Uma comparação entre as duas vias de síntese, tem-se que os métodos de crescimento em solução são as melhores escolhas para a fabricação de baixo custo em grande escala de ZnO, devido ao seu rendimento e facilidade de síntese. Entretanto, as técnicas de crescimento em fase gasosa geralmente fornecem a melhor qualidade de nanoestruturas, além de ser a única forma de obter heteroestruturas. Filmes nanoestruturas de ZnO podem ser fabricados por deposição química de vapor (CVD do inglês *chemical vapor deposition*), deposição física de vapor (PVT do inglês *physical vapor deposition*), epitaxia por feixe molecular (BEM do inglês *molecular beam epitaxy*), deposição catódica, deposição por laser pulsado (PLD do inglês *pulsed laser deposition*), epitaxia de fase líquida (LPE do inglês *liquid phase epitaxy*), deposição de camada atômica (ALD do inglês *atomic layer deposition*), deposição de banho químico (CBD do inglês *chemical bath deposition*), reação de adsorção da camada iônica sucessiva (SILAR do inglês

successive ionic layer adsorption and reaction) e eletrodeposição (ED) (BAKIN et al, 2013).

Outras alternativas de síntese em solução que apresentam facilidades e grande potencial de aplicação industrial são os métodos sol-gel (RANI et al, 2008) e hidrotermal (CHENG, SAMULSKI, 2004). Esses dois métodos possibilitam obter materiais nanocristalinos de alta pureza e homogeneidade, com tamanho e morfologia controladas, permitindo ainda a utilização de uma grande variedade de precursores dos metais de interesse (MAYRINCK et al, 2014).

Neste trabalho foi utilizada a rota hidrotermal, por ter custo relativamente baixo e ser de fácil adaptação durante as etapas de síntese do óxido. Nesse método utiliza-se como precursores o nitrato ou acetato de zinco, em solução aquosa ou alcoólica de baixo peso molecular, e uma fonte de hidroxilas, que pode ser hidróxido de sódio ou hexametilenotetramina (HMTA). O crescimento das nanoestruturas de ZnO neste processo é auto-organizado, feito em baixa temperatura (em torno de 150 °C), gera pouco resíduo, pode-se alterar as estruturas por meio da variação do pH e é compatível com processos de síntese já consolidados na indústria, utilizando reatores de materiais inertes como politetrafluoretileno (Teflon[®]) e autoclave de aço inoxidável para controle de pressão (RETAMAL et al, 2013).

Para a preparação dos filmes porosos de ZnO no fotoânodo utilizou-se a técnica de espalhamento mecânico, na qual consiste em formar uma suspensão com pós inorgânicos, utilizando solventes, dispersantes, tensoativos e afins. A suspensão formada tem viscosidade suficiente para que ao espalhar mecanicamente seja formado um filme uniforme (WILLIAMS, 1976).

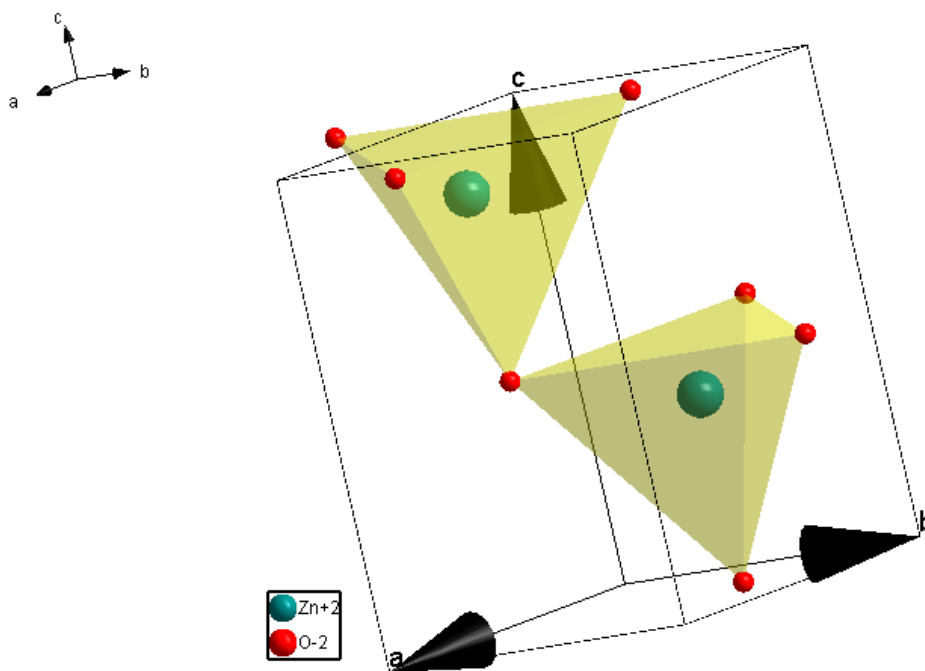
2.1.1 Estruturas Cristalinas do ZnO

A maioria dos semicondutores de compostos binários do grupo II-VI cristalizam na forma cúbica ou wurtzita hexagonal, no qual cada ânion é cercado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro. Esta coordenação tetraédrica é típica da natureza de ligação covalente destes materiais. Entretanto, se tem um caráter iônico substancial que tende a aumentar o *gap* de energia além do esperado de uma ligação covalente. As estruturas cristalinas do ZnO são wurtzita hexagonal, blenda-de-zinco e sal-gema (ÖZGÜR, MORKOÇ, 2009).

Sob condições ambientes, a estrutura termodinamicamente estável do ZnO é a wurtzita, representada na Figura 1 que apresenta uma célula unitária hexagonal com dois

parâmetros de rede, a e c , pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 na notação de Schoenflies e $P6_3mc$ na notação de Hermann–Mauguin. A estrutura é composta de duas sub-redes hexagonais compactas, cada uma com um átomo deslocado ao longo do eixo c , tal que c/a é igual a 1,633 em uma célula ideal (ÖZGÜR, MORKOÇ, 2009).

Figura 1 - Representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO.



Fonte: Autor, 2019.

Na prática, a estrutura wurtzita do ZnO se desvia do arranjo ideal, alterando a relação c/a ou a relação b/c (também chamado de parâmetro u). As razões c/a observadas experimentalmente são menores do que as ideais, entretanto existe uma forte correlação entre a razão c/a e o parâmetro u , tal que quando a relação c/a diminui o parâmetro u aumenta de tal forma que as quatro distâncias tetraédricas permanecem quase constantes através de uma distorção de ângulos devido às interações polares de longo alcance (ÖZGÜR, MORKOÇ, 2009). Essas alterações estruturais permitem a obtenção de ZnO com diferentes propriedades eletrônicas e interfaciais, tais como energia de superfície, defeitos de superfície, estrutura eletrônica e transporte de carga (HEWLETT; McLACHLAN, 2016).

2.1.2 Óxido de Zinco em CSSC

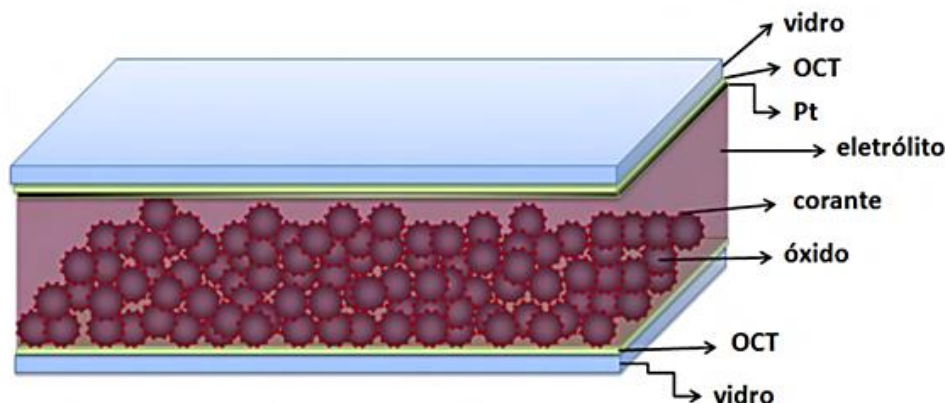
Devido às propriedades do ZnO e sua variedade de possibilidades de nanoestruturas, este semicondutor é amplamente utilizado em aplicações relacionadas a

conversores de energia, tais como CSSCs (CHATTERJEE, 2018). Muitos trabalhos relataram o aumento da eficiência de conversão de energia aumentando a área de superfície ativa por meio da modificação das nanoestruturas. Apesar disso, a maior eficiência de CSSCs obtida usando ZnO como fotoânodo é de aproximadamente 5 %, muito baixa quando comparada com as CSSCs de óxido de titânio (TiO₂), que é de aproximadamente 11 % (TAN, KAWAMURA, MATSUDA, 2017).

Embora o ZnO possua muitas características em comum com o TiO₂, como transparência, afinidade e nível de energia do bandgap, existem fatores que limitam seu desempenho, como sua degradação por corante ácido, que é comumente utilizado em CSSCs (MARTINSON et al, 2009). A degradação ocorre devido aos íons H⁺ presentes no corante, que entram em contato com a superfície do ZnO e promovem a dissolução de átomos de zinco. Estes átomos de zinco livres no corante formam complexos estáveis que reduzem a injeção de elétrons do corante e a transferência de carga para ZnO (ZHANG et al. 2009). Portanto, é indicado utilizar um tempo de sensibilização menor a fim de evitar a formação da camada complexa, Guerin et al (2010) indica cerca de três horas. Apesar disso, fotoânodos de nanotubos de ZnO podem apresentar coeficiente de difusão efetivo com 3 ordens de magnitude maior que os fotoânodos à base de TiO₂, que pode possibilitar melhor coleta de carga elétrica (MARTINSON et al, 2009). Também pode-se utilizar métodos de recobrimento de partículas ou estudar outros tipos fotossensibilizadores, visando diminuir o processo de recombinação e melhorar a faixa de absorção dos fótons, respectivamente (TAN, KAWAMURA, MATSUDA, 2017).

2.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS CSSC

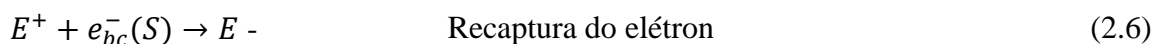
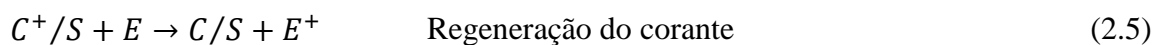
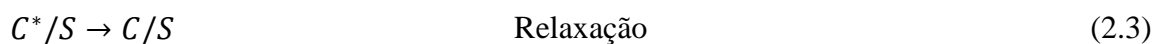
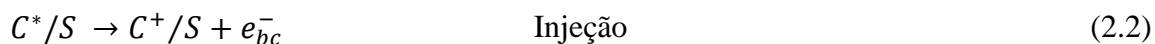
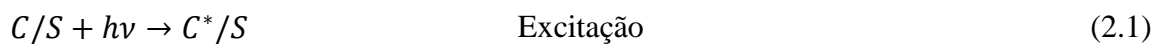
As CSSCs são formadas por óxidos semicondutores com corante quimissorvido sobre sua superfície - depositados sobre um substrato de óxido condutor transparente (OCT). Na outra extremidade da CSSC há um contra-eletródo, e entre eles tem-se o eletrólito, normalmente o par redox a base de I⁻/I₃⁻. O contra-eletródo possui uma fina camada de platina (Pt) a fim de catalisar a reação do par redox do eletrólito, a platina é depositada, em geral, via decomposição térmica do ácido de hexacloroplatínico (fórmula química H₂PtCl₆). Na Figura 2 tem-se a representação da arquitetura descrita das CSSCs, sem escala (HAGFELDT, VLACHOPOULOS, 2017).

Figura 2 - Exemplo de arquitetura das CSSCs.

Fonte: GOÉS, p. 29, 2010.

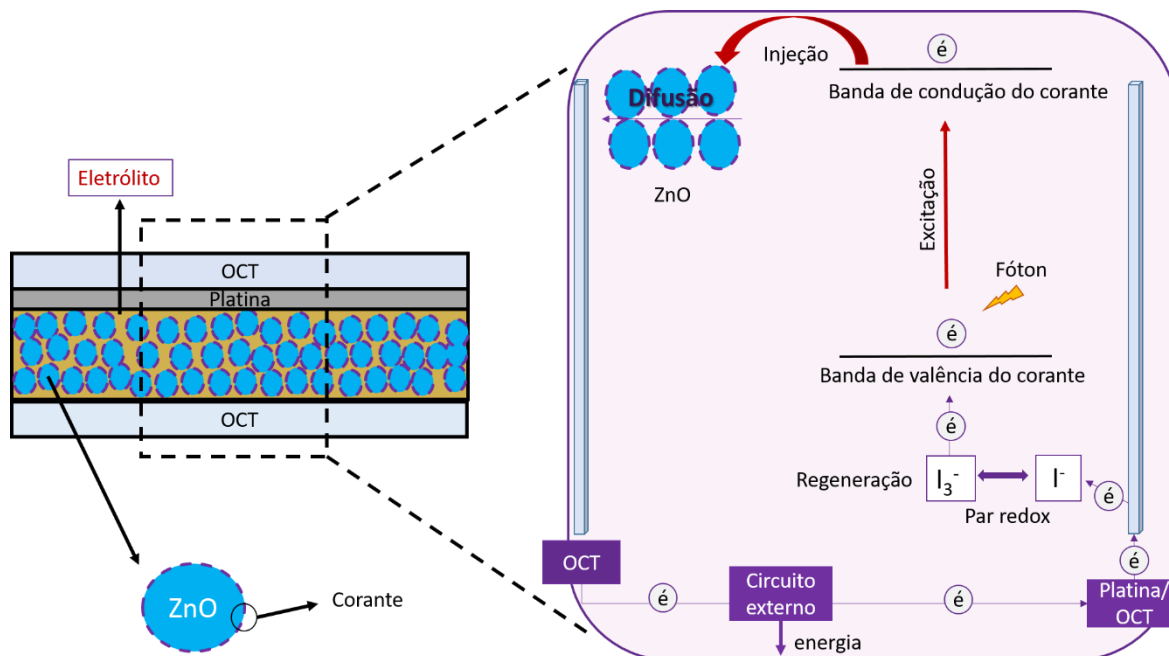
O mecanismo cinético das CSSCs inicia com a absorção de luz feita pelo corante (C), em seguida, o elétron do corante é excitado do orbital molecular preenchido de mais alta energia (HOMO siga em inglês para *Highest Occupied Molecular Orbital*) para orbital molecular vazio de mais baixa energia (LUMO siga em inglês para *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). O corante excitado (C^*) transfere um elétron para a banda de condução (BC) do semiconductor (S) e por difusão o elétron é transportado ao óxido condutor transparente (OCT). Ao chegar ao OCT, os elétrons são conduzidos para o contra-eletrodo via circuito externo, enquanto o eletrólito (E) aceita os elétrons provenientes do contra-eletrodo, tendo a platina como catalisador. Para fechar o circuito, o triiodeto (I_3^-) reage com os elétrons provenientes do contra-eletrodo, formando iodeto (I^-), que reduz a molécula do corante oxidado (C^+). Se não ocorressem perdas de elétrons por reações paralelas seria possível chegar ao potencial teórico máximo (1,8 eV) e a uma eficiência máxima do dispositivo (HAGFELDT, VLACHOPOULOS, 2017).

Em resumo, ocorrem as seguintes reações no dispositivo (GOÉS, 2010):



Na Figura 3 apresenta o esquema de funcionamento de uma CSSC's ideal, ou seja, desconsiderando as reações de recombinação e relaxação.

Figura 3 - Esquema de funcionamento das CSSC's desconsiderando as reações de perdas de carga.



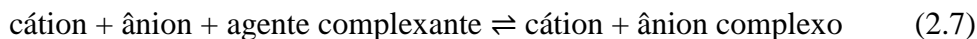
Fonte: Adaptado de GÓES, 2010.

2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS

A definição mais básica do que é um líquido iônico (LI) se resume a “um material iônico que é líquido abaixo de 100 °C”, mas isso deixa uma ampla interpretação para o termo material. Alguns autores limitam a definição para somente a cátions com ânions discretos, como por exemplo BF_4^- e NO_3^- . Entretanto esta definição exclui o trabalho original sobre o cloroaluminato ($[AlCl_4]^-$) (WILKES et al, 1982) e outros sistemas eutéticos (apresentam ponto de fusão inferior ao dos componentes puros), que utilizam íons Cl^- como ânion, por exemplo. Portanto, os líquidos iônicos foram posteriormente separados em primeira e segunda geração, no qual os líquidos iônicos de primeira geração são aqueles baseados em sistemas eutéticos e líquidos iônicos de segunda geração têm ânions. Outros procuraram dividir ainda mais os líquidos de primeira geração em diferentes subtipos, dependendo da natureza do ácido de Lewis, ou Brønsted, que complexa. Por fim, há um ao consenso de que LIs são sais orgânicos, compostos inteiramente de íons, que são líquidos em temperaturas menores que 100 °C (ENDRES, ABBOTT, MACFARLANE, 2017).

Em geral, os líquidos iônicos se formam porque a carga nos íons é

deslocada, levando a uma redução na energia de rede. Em sua maioria são descritos pelo equilíbrio (ENDRES, ABBOTT, MACFARLANE, 2017):



Líquidos iônicos com ânions discretos têm uma estrutura aniônica fixa, em sua maioria são hidrofílicos, e a absorção de água tem um efeito significativo sobre a viscosidade e condutividade destes líquidos, já que em meio aquoso eles se comportam como sais (JAROSIK et al, 2006).

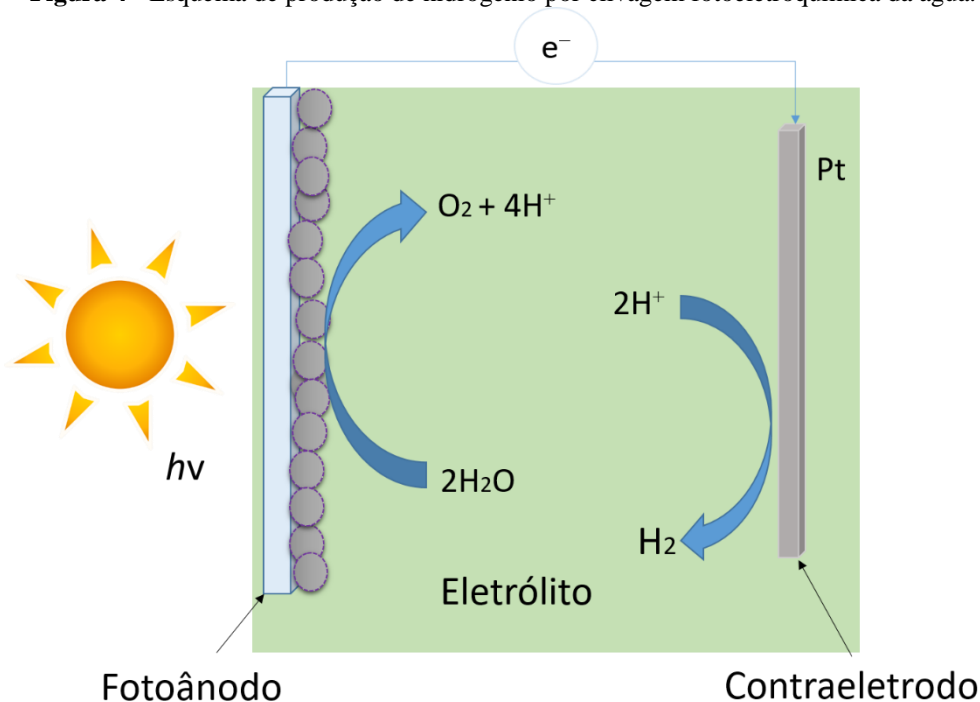
Foi demonstrado por Li et al (2008) que os LIs promovem um aumento de área superficial em nanopartículas, assim como ao incorporá-los como solvente na síntese pode-se obter estruturas diferenciadas, de alta porosidade. Devido a esta característica em especial, utilizou-se o líquido iônico TEA-PS.BF₄ sintetizados pelo grupo, na síntese das nanopartículas de ZnO e foi avaliada sua influência na morfologia dos filmes de óxido de zinco e na eficiência final quando aplicados em CSSC.

2.4 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Uma forma de produção de hidrogênio de maneira eficiente e limpa é a clivagem fotoeletroquímica da água (SHARMA et al, 2017). Nesse sistema, a geração de hidrogênio é feita por eletrólise fotoinduzida da água, de tal forma que a interface semicondutor/eletrólito (ânodo) forma oxigênio e a interface Pt/eletrólito (cátodo) forma hidrogênio, conforme esquematizado na Figura 4. Segundo Brennaman et al (2016) o mecanismo cinético da clivagem fotoeletroquímica da água é similar ao das CSSC, inicia com a absorção do fóton de luz pelo corante, excitando o elétron do orbital HOMO até o orbital LUMO do corante, o corante excitado transfere o elétron para a banda de condução do semicondutor e este elétron é transportado ao OCT por difusão. O elétron é transferido para o catalisador de platina (Pt⁰) para a ativação e então ocorre a oxidação de água. São necessários quatro fótons para que o catalisador retorne ao estado inicial, conforme a reação (BRENNAMAN, 2016):



Figura 4 - Esquema de produção de hidrogênio por clivagem fotoeletroquímica da água.



Fonte: Adaptado de BRENNAMAN et al, 2016.

Os semicondutores mais estudados para aplicação nesse processo são óxidos, tais como ZnO, TiO₂, WO₃, BiVO₄ e Fe₂O₃ (FAN et al, 2011; ZHANG et al, 2008; LIN et al, 2013; YENGANTIWAR et al, 2017; CHAKRABORTY et al, 2016). O ZnO se destaca nas reações de oxidação de água devido à alta mobilidade eletrônica, como já citado, banda de condução mínima igual a -0,31 V e banda de valência máxima igual a 2,89 V, ambas em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (GRÄTZEL, 2001; SHARMA et al, 2017).

2.5 ANÁLISES

As análises realizadas no presente trabalho estão divididas em caracterização das nanoestruturas de ZnO e dos dispositivos de conversão de energia montados, as CSSCs. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), a análise de imagens, a espectroscopia Raman, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e a difração de raios X permitem caracterizar as nanoestruturas e os filmes de óxido de zinco, a curva de densidade de corrente em função do potencial (j-V) e espectroscopia de impedância eletroquímica fornecem parâmetros como a eficiência das CSSCs e a resistência

de transferência de carga, respectivamente.

2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que cria imagens ampliadas em escala manométrica, revelando informações em escala microscópica sobre o tamanho, forma, composição, cristalografia e outras propriedades físicas e químicas de materiais (GOLDSTEIN et al, 2018).

O princípio básico de funcionamento do MEV envolve a criação de um feixe de elétrons por meio da emissão de uma fonte de elétrons. A energia dos elétrons neste feixe, E_0 , normalmente varia de 0,1 a 30 keV. Após a emissão e aceleração dos elétrons, o feixe de elétrons é modificado por aberturas magnéticas, lentes eletrostáticas ou bobinas eletromagnéticas, que agem reduzindo sucessivamente o diâmetro do feixe a fim de colocá-lo sequencialmente em uma série de locais próximos no material analisado (GOLDSTEIN et al, 2018).

Em cada um desses locais a interação dos elétrons com o material produz dois produtos eletrônicos de saída:

- 1) Elétrons retroespalhados (BSE, sigla em inglês para *backscattered electrons*): São elétrons do feixe que emergem da amostra com uma grande fração de sua energia incidente intacta, pois sofrem espalhamento e deflexão pelos campos elétricos dos átomos presentes na amostra (GOLDSTEIN et al, 2018);
- 2) elétrons secundários (SE, sigla em inglês para *Secondary Electrons*): São elétrons que escapam da superfície do material após os elétrons do feixe ejetarem os átomos da amostra (GOLDSTEIN et al, 2018).

Em cada localização do feixe, os sinais dos elétrons são medidos usando um ou mais detectores de elétrons, geralmente um *Thornley detector*, para elétrons secundários, e um detector de BSE, que é insensível a SE. Para cada um desses detectores, o sinal medido em cada varredura na amostra é digitalizado e registrado na memória do computador, formando um pixel (GOLDSTEIN et al 2018).

O MEV opera em pressões inferiores à atmosférica, ao mínimo inferior a 10^{-4} Pascal, a fim de minimizar o espalhamento indesejado, assim como evitar o contato dos

BSE e SE com átomos e moléculas da atmosfera gasosa (GOLDSTEIN et al, 2018).

2.5.2 Difração de Raios X

Os raios X são considerados radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 10^{-5} Å e 100 Å, e podem ser produzidos pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica de elétrons em átomos. Quando átomos presentes em um cristal interagem com a radiação é produzido um espalhamento, que leva a interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados, pois as distâncias entre os centros de espalhamento possuem a mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda dos raios X. Este processo é chamado de difração (WASEDA, MATSUBARA, SHINODA, 2011).

Em síntese, a difração representa os fenômenos citados, levando em consideração a interação entre os elétrons do material e os raios X incidentes. A difração é uma importante ferramenta para análise qualitativa e quantitativa de materiais, em especial aos cristalinos, já que a partir dos difratogramas de raios X pode-se identificar as fases cristalinas e alterações nos parâmetros estruturais, tais quais a , b , c e u citados anteriormente.

Do ponto de vista quantitativo, no presente trabalho aplicou o Método de Rietveld como ferramenta de análise. O método de Rietveld é um procedimento de refinamento de estruturas, que refina parâmetros relacionados à cela unitária, posições atômicas, etc, obtidos a partir de padrões cristalográficos (referenciais), de forma que o difratograma resultante seja próximo aos dados obtidos na difração de raios X (WILL, 2006).

Para tanto, aplica-se o método dos mínimos quadrados para a regressão dos parâmetros iniciais aos dados do difratograma experimental, sendo que os parâmetros iniciais devem ser razoavelmente próximos aos valores finais. Além disso, a sequência na qual os diferentes parâmetros estão sendo refinados precisa ser cuidadosamente escolhida, já que as variações nos parâmetros de forma causam alterações na intensidade dos picos, tendo como consequência a divergência entre os valores reais e refinados (WILL, 2006).

2.5.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman envolve o estudo da interação da radiação com as vibrações moleculares. Mais especificamente, é a dispersão de luz inelástica entre dois fótons, pois o fóton incidente possui uma energia muito maior do que a vibração das

moléculas que constituem o material analisado, e este fóton incidente perde parte de sua energia para a vibração molecular e o restante da energia é espalhada na forma de fóton com frequência reduzida (LARKIN, 2011). Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Raman.

No caso da espectroscopia Raman, a interação entre luz e matéria é uma condição de ressonância envolvendo a polarização Raman da molécula (SMITH; DENT, 2005). Experimentalmente, um laser é usado para irradiar na amostra radiação monocromática, nos espectros ultravioleta, visível e infravermelho (785 e 1064 nm) (SMITH; DENT, 2005; LARKING, 2011). Os fótons provenientes do laser sofrem o fenômeno de espalhamento Raman e perdem energia para as coordenadas vibracionais específicas da amostra, causando uma mudança na polarizabilidade da luz incidente (SMITH, DENT, 2005; LARKING, 2011). Com a alteração da polarizabilidade, observa-se o espectro Raman, com picos característicos para cada grupo de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em uma determinada amostra ou composto (LARKIN, 2011).

2.5.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Similarmente à espectroscopia Raman, a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) também relaciona a interação da radiação com vibrações moleculares, mas difere na maneira pela qual a energia dos fótons é transferida para a molécula. A espectroscopia no infravermelho mede as transições entre os níveis de energia vibracional molecular como resultado da absorção da radiação infravermelho. Nesta análise, a interação entre luz e matéria é uma condição de ressonância envolvendo a transição elétrica entre os níveis de energia vibracional (LARKIN, 2011).

Nessa técnica, a amostra recebe um feixe contendo muitas frequências de luz e o detector mede o quanto desse feixe é absorvido pela amostra (GRIFFITHS; HASETH, 2007). Em seguida, o feixe é modificado para conter uma combinação diferente de frequências, fornecendo um segundo ponto de dados (LARKING, 2011; GRIFFITHS; HASETH, 2007). Esse processo é repetido várias vezes durante um curto período de tempo e o próprio *software* do equipamento aplica os dados em um algoritmo conhecido como transformada de Fourier, de forma a inferir qual é a absorção ou transmitância da amostra em cada comprimento de onda (LARKING, 2011; GRIFFITHS; HASETH, 2007).

Cada grupo funcional absorve/transmite em comprimentos específicos e,

analogamente à espectroscopia Raman, pode-se inferir a composição de material, entre outras propriedades, a partir do espectrograma (LARKING, 2011).

2.5.5 Análise de Imagens

A análise de imagens consiste em uma técnica de manipulação computacional de imagens digitais, a fim de quantificar informações a respeito de características de partículas e filmes, tal como porosidade, distribuição de diâmetro de partículas, fatores de forma, diâmetro médio, entre outros (SOILLE, 2013).

As imagens podem ser obtidas de diversa fontes, desde câmeras fotográficas até microscópios, contando que tenha contraste suficiente para ser possível a manipulação das imagens. A maior dificuldade desta técnica é transformar o que vemos nas imagens digitais em uma imagem que possa ser convertida em uma linguagem computacional (SOILLE, 2013). Normalmente, transforma-se a imagem digital em uma imagem binária (duas cores) com o auxílio de um programa computacional, a imagem deve ser cuidadosamente alterada, a fim de que ao final o programa receba a imagem binária mais fiel à original possível (SOILLE, 2013).

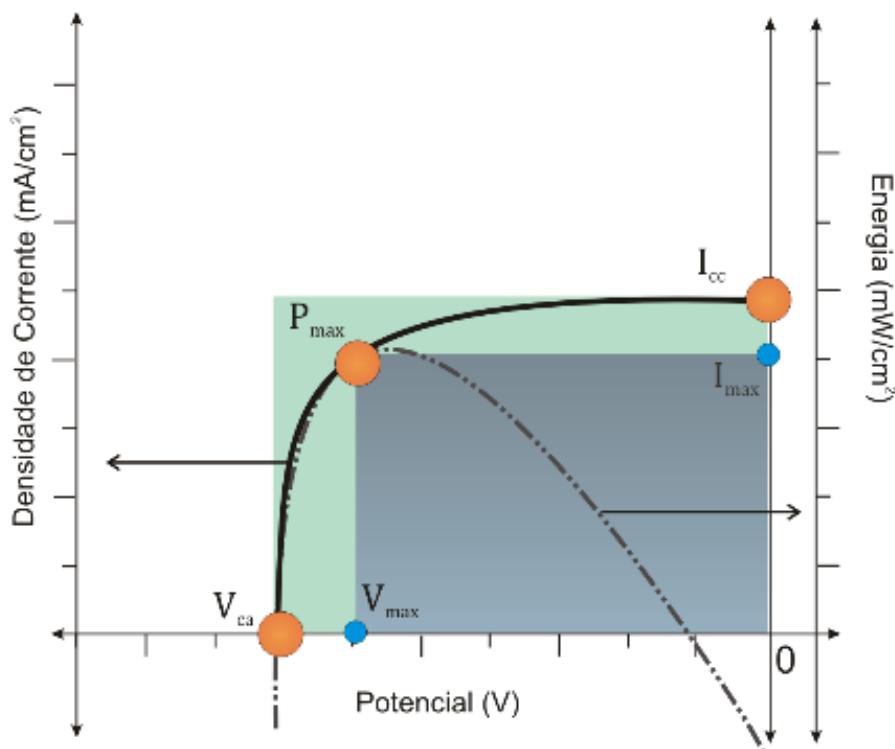
2.5.6 Curva Corrente-potencial

A curva corrente-potencial é amplamente utilizada na caracterização de dispositivos fotoeletroquímicos. Nessa técnica o potencial é varrido em um intervalo fixo e invertido em um certo ponto, enquanto a corrente é monitorada continuamente. A corrente medida surge de reações de transferência de elétrons no eletrodo (processo Faradáico) e devido a carregamento capacitivo da interface eletrodo/eletrólito (processo não Faradáico) (HAGFELDT et al, 2010).

Da curva j - V (densidade de corrente em função do potencial) é possível obter as informações do dispositivo eletroquímico, como eficiência, fator de preenchimento, potencial de circuito aberto, corrente de curto circuito e potência máxima, conforme a Figura 5. A corrente de curto circuito (I_{CC}) é a corrente da célula quando nenhum potencial é aplicado; o potencial de circuito aberto (V_{CA}) é o potencial da célula quando a corrente é zero; a eficiência (η) é a relação entre o potencial máximo da célula solar e a energia da radiação incidente, esquematizada na Equação 2.9; o fator de preenchimento (FP) é a razão

entre o potencial máximo e o produto de corrente de curto circuito e o potencial de circuito aberto, esquematizado na Equação 2.10; a potência máxima (P_{\max}) é o ponto de inflexão da curva e a partir do P_{\max} determina-se o potencial máximo (V_{\max}) e da corrente máxima (I_{\max}), utilizados para os cálculos de eficiência e fator de preenchimento (GOÉS, 2010).

Figura 5 - Parâmetros da curva j-V.



Fonte: GÓES, p. 42, 2010.

O cálculo da eficiência é feito pela seguinte relação:

$$\eta = \frac{I_{\max} \cdot V_{\max}}{I_{\text{inc}}} \times 100 \quad (2.9)$$

no qual I_{inc} é a intensidade da luz incidente equivalente a $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1 sol).

Já o cálculo do FP utiliza a seguinte relação:

$$\text{FP} = \frac{I_{\max} \cdot V_{\max}}{I_{cc} \cdot V_{ca}} \quad (2.10)$$

O FP representa a relação do comportamento da curva de energia máxima, definida pela I_{cc} e V_{ca} , e o comportamento real da curva de energia para uma interface semiconductor/eletrólito. Em um dispositivo com o fator de preenchimento igual a 1 a área do retângulo azul tem o mesmo valor da área do retângulo verde. Normalmente as CSSC's que utilizam óxido de zinco como semiconductor apresentam um FP entre 0,4-0,7 (CHOU; HSU, 2016; FANG et al, 2015).

2.5.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma ferramenta útil para o estudo dos processos de transferência de carga e transporte de massa que ocorrem dentro das CSSCs (FABREGAT-SANTIAGO et al, 2005). A EIE é baseada na aplicação de uma perturbação em um sistema e analisar a resposta do potencial ou corrente em função da frequência. Geralmente é realizada através do uso de um analisador de resposta de frequência (FRA, sigla do inglês *Frequency Response Analysis*) e pode ser realizado em configuração de 2 ou 3 eletrodos, dependendo da ausência (2 eletrodos) ou da presença (3 eletrodos) de um eletrodo de referência, cujo potencial é conhecido e fixo. Um potencial constante (CC) pode ser sobreposto ao sinal CA, sendo que a amplitude deste último deve ser tão baixa quanto possível, a fim de considerar o sistema em estudo como pseudolinear. A frequência pode abranger uma ampla faixa, geralmente de alguns MHz até poucos mHz (SACCO, 2017).

Durante as medições de EIE, um pequeno sinal de tensão sinusoidal $V(\omega, t)$, aplicada ao sistema, e a corrente de resposta, $I(\omega, t)$, é medida nas mesmas frequências. A impedância $Z(\omega, t)$ relacionada ao sistema pode ser calculada através da lei de Ohm como (SACCO, 2017):

$$Z(\omega, t) = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{i\theta} = |Z(\omega)| e^{i\theta} \quad (2.11)$$

No qual $|Z|$ é o módulo, ω a frequência angular e θ a fase da impedância. A Equação 2.8 pode ser modificada utilizando a relação de Euler para números complexos (SACCO, 2017):

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)|(\cos\theta + i\sin\theta) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (2.12)$$

tal que $Z' = |Z|\cos\theta$ e $Z'' = |Z|\sin\theta$ são as partes reais e imaginárias da impedância, respectivamente. Da Equação 2.9, o módulo ($|Z|$) e a fase (θ) podem ser obtidos a partir das seguintes relações matemáticas (SACCO, 2017):

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z'^2(\omega) + Z''^2(\omega)} \quad (2.13)$$

$$\theta(\omega) = \tan^{-1}\left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)}\right) \quad (2.14)$$

Comumente a impedância é representada graficamente, tendo Z'' na coordenada e Z' na abcissa, esta representação é chamada de gráfico de Nyquist. Mesmo que nem sempre seja observado na literatura, é recomendado empregar eixos isométricos neste tipo de gráfico, já que desta forma é possível detectar imediatamente a presença de comportamento capacitivo não ideal (SACCO, 2017).

Além da linearidade discutida acima, outras três condições devem ser atendidas para obter dados confiáveis de uma medição de EIE: causalidade, estabilidade e finitude. Causalidade significa que a resposta do sistema em estudo tem que depender apenas da entrada de corrente alternada (CA), e não de qualquer outro estímulo externo. Estabilidade significa que o sistema que está sendo medido deve permanecer em um estado estacionário até que uma fonte externa forneça energia (isto é, a voltagem CA) e deve retornar ao mesmo estado após o término da perturbação, isso implica que durante todo o tempo necessário para medir o espectro de impedância, o sistema não deve sofrer desvios. Finitude significa que os valores de impedância real e imaginária devem ser finitos em toda a faixa de frequência (SACCO, 2017).

Em CSSCs, esta técnica provou ser imprescindível para identificar os processos de transferência de carga nas diferentes interfaces do dispositivo (WANG et al, 2006). Os processos de transferência de carga em altas frequências comumente são limitados pela cinética de reações que ocorrem no contra-eletródo. Já a resistência observada em frequências intermediárias é referente às reações de recombinação de elétrons na interface eletrólito/semicondutor, combinada com a capacitância química dos elétrons do semicondutor. A resistência em baixas frequências está relacionada aos processos de transferência de massa dos dispositivos (GÓES et al, 2012). Tipicamente, o gráfico de representação da espectroscopia de impedância de células solares apresenta três semicírculos, relacionados a cada um dos mecanismos citados cima.

3. METODOLOGIA

Nesta seção estão descritas as metodologias desenvolvidas durante a elaboração deste trabalho, tanto em relação à síntese das nanoestruturas de óxido de zinco quanto em relação à montagem dos protótipos de células solares sensibilizadas por corante.

Os seguintes reagentes foram utilizados: acetato de zinco dihidratado (Labsynth[®]), ácido acético glacial (Labsynth[®]), hidróxido de sódio (Labsynth[®]), Triton X-100[®], álcool etílico absoluto (Labsynth[®]), corante orgânica N719 (Solaronix[®]), ácido de hexacloroplatina (Sigma-Aldrich[®]), iodeto de lítio (Sigma-Aldrich[®]), iodo (Sigma-Aldrich[®]), ácido tetrafluorobórico (Sigma-Aldrich[®]) e detergente para vidrarias (Extran[®]).

Os equipamentos e vidrarias utilizados para o desenvolvimento do projeto são: forno do tipo mufla com rampa de aquecimento, banho ultrassônico, pHmetro digital, manta de aquecimento com agitador magnético, balança analítica, prensa térmica, pistola de ar quente, placa de toque, espátula de metal, almofariz e pistilo de ágata, béquer, bastão de vidro, fita mágica[®] (Marca 3M), termoplástico (Surlyn[®]), balão volumétrico, pipeta volumétrica, placa de Petri e vidro de relógio.

3.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO

O líquido iônico TEA-PS.BF₄ foi sintetizado pelo Grupo de Pesquisa utilizando a metodologia descrita por Arguello (2019). A síntese consiste na reação de ~57 g do precursor TEA-PS dissolvido em ~32 mL de ácido tetrafluorobórico à temperatura ambiente. Após 2 h sob agitação constante e a 90 °C, a água foi removida sob pressão reduzida, produzindo ~90 g do líquido iônico.

3.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO

A síntese do óxido de zinco foi adaptada da metodologia descrita por Cheng e Samulski (2004). Tem-se como precursores o acetato de zinco e o hidróxido de sódio, ambos em soluções de etanol, com concentração de 0,1 M e 0,5 M, respectivamente. Preparou-se 25 mL de solução de acetato de zinco e 50 mL de solução de hidróxido de sódio, para tanto aferiu-se a massa de cada um dos reagentes em balança analítica, com o auxílio do vidro de relógio e espátula, e transferiu-se o material para os respectivos balões volumétricos. Os balões volumétricos foram completados com etanol e submetidos ao banho

ultrassônico até completa dissolução dos sólidos.

A solução de hidróxido de sódio foi adicionada sobre a solução de acetato de Zinco sob agitação magnética constante por 20 minutos e verifica-se o pH da solução com um pHmetro digital. A solução resultante foi transferida para um reator de politetrafluoretileno (Teflon[®]), que foi inserido em uma autoclave de aço inoxidável. A autoclave foi aquecida a 180 °C por 55 horas em um forno confeccionado pela autora em parceria com o Grupo de Pesquisa de Desenvolvimento de Baterias Industriais da Fundação Parque Tecnológico da Itaipu. Na Figura 6 tem-se a fotografia do forno fabricado para aplicação hidrotermal.

Figura 6 - Forno de baixo custo utilizado na síntese do ZnO.



Fonte: Autor, 2019.

O líquido iônico foi solubilizado na solução de acetato de zinco, variando sua concentração de 5 a 15 % em relação à massa de acetato de zinco adicionada. Na Tabela 1 apresentam-se os experimentos realizados, incluindo a codificação da amostra e a

concentração de líquido iônico referente.

Tabela 1 - Planejamento experimental da síntese do óxido de Zinco nanoestruturado.

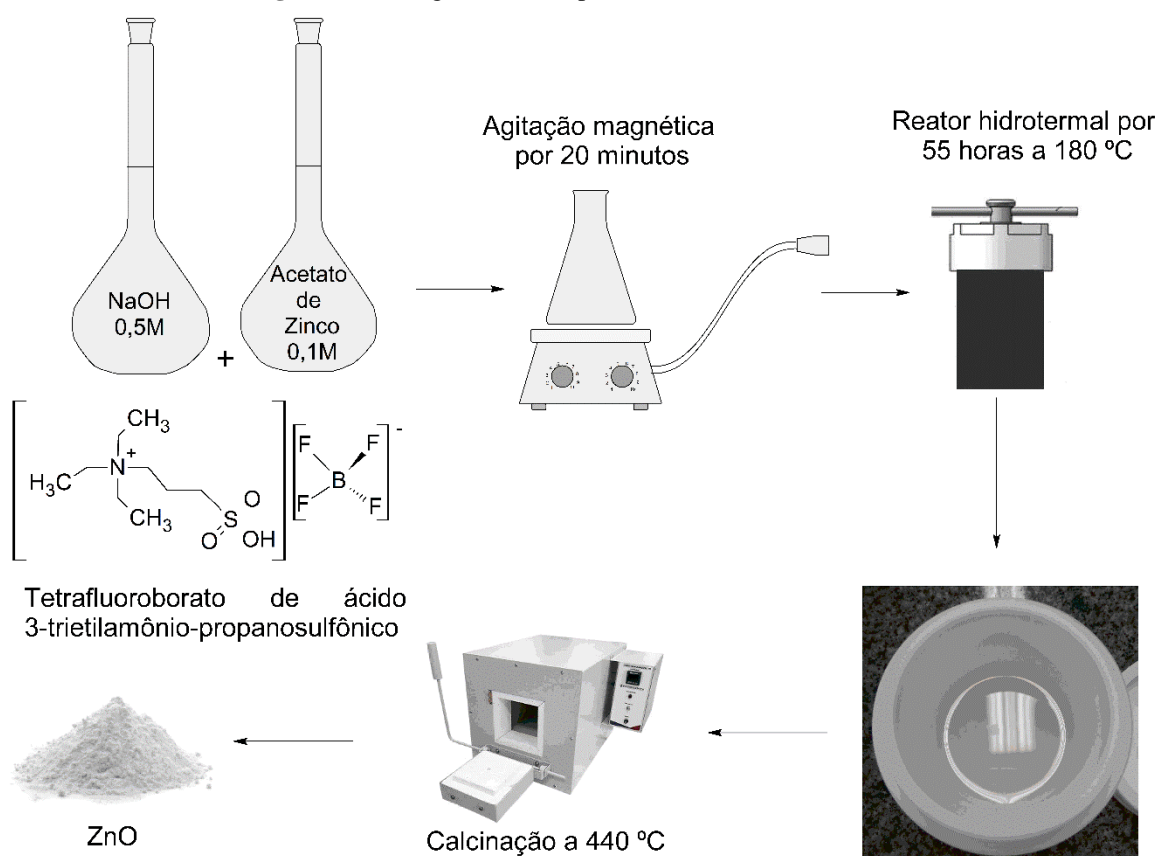
Código da Amostra	Temperatura (°C)	Concentração de L.I. (%m/m)
Z0	180	0
Z05	180	5
Z15	180	15

Fonte: Autor, 2019.

Após atingir a temperatura ambiente, retirou-se a autoclave do forno e o pó em suspensão produzido foi lavado com água destilada e etanol e calcinado a 440 °C para remoção de toda a matéria orgânica.

A ilustração das etapas de síntese do óxido de zinco desenvolvida encontra-se na Figura 7 abaixo.

Figura 7 - Fluxograma das etapas da síntese de óxido de zinco.



Fonte: Autor, 2019.

3.3 PASTA DE ÓXIDO DE ZINCO

Para a confecção da pasta de óxido de zinco, que consiste em uma suspensão, adicionou-se o ZnO sintetizado no almofariz de ágata e o pó foi macerado. Após a maceração foram adicionados a solução de ácido acético 5 % (v/v) e o Triton X-100[®] aos poucos, até atingir a viscosidade desejada.

O ácido acético tem como função solubilizar as nanopartículas, além disso estudos mostraram uma melhoria da adesão, da interligação de partículas e da inibição de agregados ao incorporar ácido acético em suspensões de óxido de TiO₂ (GEMEINER; MIKULA, 2015). Já o Triton X-100[®] é um surfactante não iônico, que atua como uma ponte entre o material particulado e a fase líquida, formando uma única fase (TADROS, 2016).

3.4 PREPARO ÓXIDO CONDUTOR TRANSPARENTE (OCT)

Antes da montagem das CSSC, se faz necessária a limpeza do OCT que foi utilizado como substrato. A lavagem foi realizada em seis etapas sucessivas, combinando solução de detergente para vidrarias Extran[®], etanol e banho ultrassônico, e como finalização a secagem com pistola de ar quente a 300 °C.

3.5 MONTAGEM DAS CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

Ao todo foi montada uma CSSC para cada amostra. A suspensão de ZnO foi aplicada no OCT pela técnica espalhamento mecânico, que consiste em espalhar, com o auxílio de um bastão de vidro, a suspensão em uma área de aproximadamente 0,25 cm² delimitada pela fita mágica[®] (3M). Os eletrodos foram levados ao forno do tipo mufla com uma rampa de aquecimento até 450 °C, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Rampa de temperatura para calcinação dos filmes de semicondutor.

Passo	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Tempo (min)
1	80	150	35
2	150	150	15
3	150	250	25
4	250	250	15
5	250	350	35
6	350	350	15
7	350	450	50
8	450	450	30

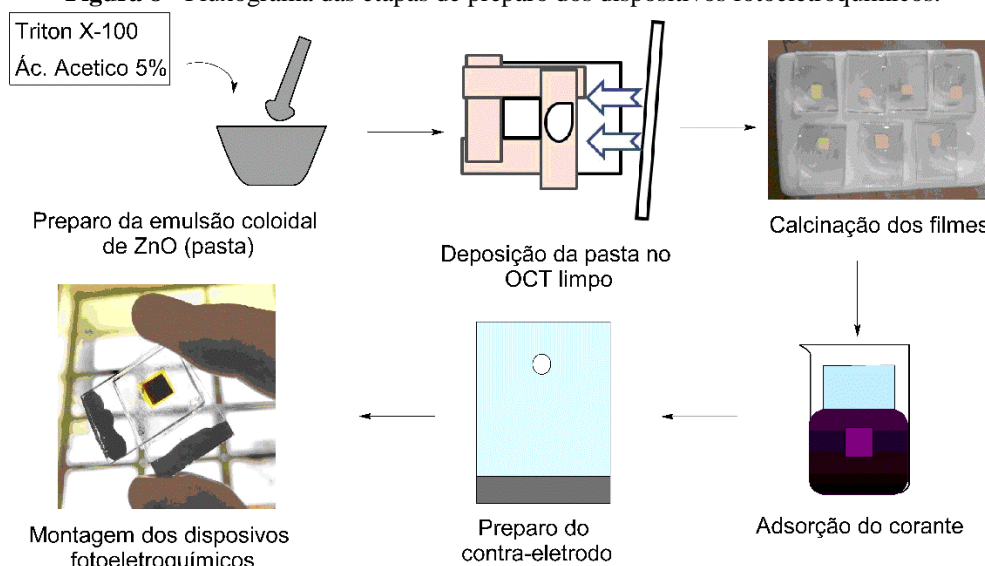
Fonte: Autor, 2019.

Esta rampa de aquecimento é utilizada a fim de evitar a evaporação abrupta dos compostos presentes na preta, formando, como consequência, rachaduras nos filmes dos eletrodos.

Os OCT's com o filme de semicondutor, chamados de eletrodo de trabalho, foram retirados do forno a uma temperatura de aproximadamente 80 °C e imediatamente inseridos em béquer contendo a solução 0,5 mM de corante N719 (*Di-tetrabutylammonium cisbis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)Ru(II)*, Solaronix®) em etanol absoluto. Os filmes permaneceram no corante até a adsorção aparente do corante no filme semicondutor (~24 horas), resultando na confecção do fotoânodo. O contra-eletrodo foi ativado via decomposição térmica de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6). Adicionou-se uma fina camada de ácido hexacloroplatínico no OCT limpo e este foi levado ao forno tipo mufla a 400 °C por 15 minutos. Aplicou-se uma suspensão de prata nas extremidades dos eletrodos de trabalho e contra-eletrodo, a fim de melhorar o contato das CSSC com o sistema de coleta de dados.

Após a secagem da suspensão de prata nos eletrodos, os dispositivos foram montados na configuração sanduíche, tal que o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho foram fixados com termoplástico (50 µm, Surlyn® 1702). O eletrólito (par redox I^-/I_3^- , 0,5 M de iodeto de lítio (LiI), 0,5 M de *methylbenzimidazole* (MBI), 0,05 M de iodo (I_2)) foi adicionado entre o eletrodo de trabalho e contra-elétrodo por meio de um furo no contra-eletrodo.

Na Figura 8 está apresentado um esquema das etapas de preparo dos dispositivos fotoeletroquímicos.

Figura 8 - Fluxograma das etapas de preparo dos dispositivos fotoeletroquímicos.

Fonte: Autor, 2019.

3.6 ANÁLISES

As amostras de óxido de zinco sintetizadas foram caracterizadas por meio da difração de raios X, usando o difratômetro PANalytical, modelo EMPYREAN (40 kV x 20 mA), com radiação de cobre (Cu K α ($\lambda_{K\alpha 1}=1,5405$ Å, $\lambda_{K\alpha 2}=1,5444$ Å, $I_{K\alpha 1}/I_{K\alpha 2}=0,5$)), localizado no Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas da UNILA. Os ensaios foram realizados no intervalo angular entre 20° e 120° (2 θ), com varredura contínua, passo de varredura igual a 0,013° (2 θ), aproximadamente 0,29 s por passo e fenda de divergência de 0,76 mm. Posteriormente os dados no DRX foram refinados pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969), utilizando o programa GSAS (do inglês *General Structure Analysis System*) (LARSON & VON DREELE, 2000), pela interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001). A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox Hastings foi empregada para ajustar os perfis dos picos (FINGER; COX; JEPHCOAT, 1994). Para o cálculo da microdeformação foi utilizado o modelo de Peter Stephens (STEPHENS, 1999). Os valores experimentais foram comparados aos teóricos disponíveis nas fichas ICSD (do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*) n° 202242. O silício (NIST, sigla em inglês para *National Institute of Standards and Technology*) foi usado como padrão para obter as informações do alargamento instrumental.

As amostras de óxido de zinco calcinadas a 440 °C após da preparação da pasta foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de

Fourier, usando o espectrômetro da PerkinElmer, modelo Frontier. As amostras foram maceradas e incorporadas individualmente ao brometo de potássio (KBr) e transformadas em pastilhas. Os ensaios foram realizados na faixa de 4000 a 300 cm^{-1} e resolução espectral de 2 cm^{-1} .

A morfologia e área superficial dos filmes preparados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura usando o microscópio Tescan, modelo Vega 3 LMU. A porosidade dos filmes foi calculada a partir das imagens do MEV, utilizando o software de análise de imagens ImageJ (NIH, 2019), fundamentado no trabalho de Ravanbakhsh et al (2018).

Os filmes também foram caracterizados em relação à estrutura cristalina por espectroscopia Raman, utilizando o espectrômetro da Horiba, modelo LabRAM HR Evolution[®], com fonte de excitação de 532 nm com potência de saída máxima de 20 mW. Os ensaios foram realizados com tempo de aquisição igual a 35 s, número de aquisição por janela de 5, grade de difração de 600 g.mm^{-1} , abertura de 400 μm e objetiva de 100X. Ambos os equipamentos estão localizados na Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e as análises foram realizadas em parceria com o Prof. Dr. Jefferson Luís Ferrari, Instituto de Química, UFU, Uberlândia, MG.

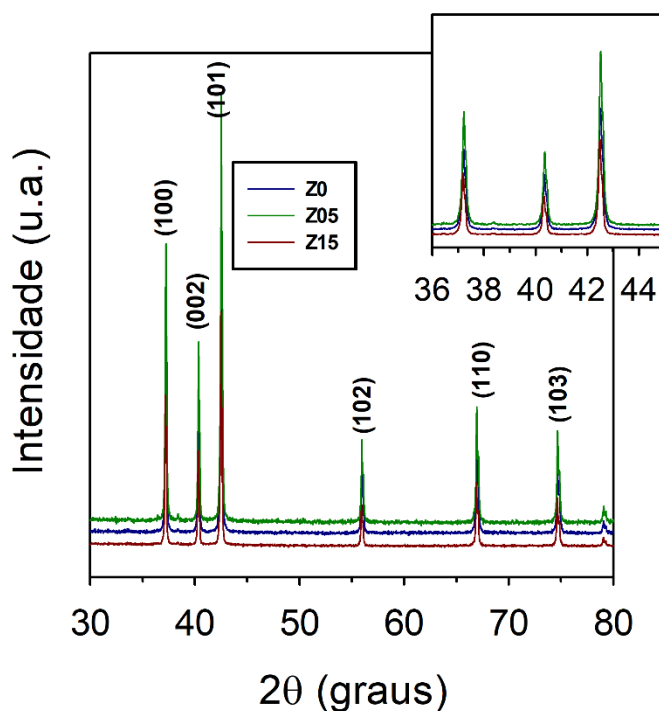
Nos dispositivos solares foram realizadas as análises de curva corrente-potencial e espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando um potenciostato da Autolab - Modelo PGSTAT128N. As medidas foram realizadas com e sem iluminação dentro de uma gaiola de Faraday, sendo que a iluminação foi proveniente quatro de lâmpadas de LED (marca BMC, modelo DB 1007, cor branca, potência de 7 W) com intensidade de 1 sol (1000 W.m^{-2}). Os dados de corrente-potencial (j-V) foram coletados de 0 até -0,8 V. Os espectros de impedância foram obtidos com bias de potencial entre 0 e -0,8V na faixa de frequência entre 1 MHz e 10 mHz. A amplitude do sinal CA usado foi de 20 mV (rms).

4. RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS PÓS DE ZnO - SEM E COM LI

Os pós de óxido de zinco sintetizadas sem (Z0) e com líquido iônico (Z05 e Z15) após a calcinação foram caracterizadas por difração de raios X após a calcinação. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 9.

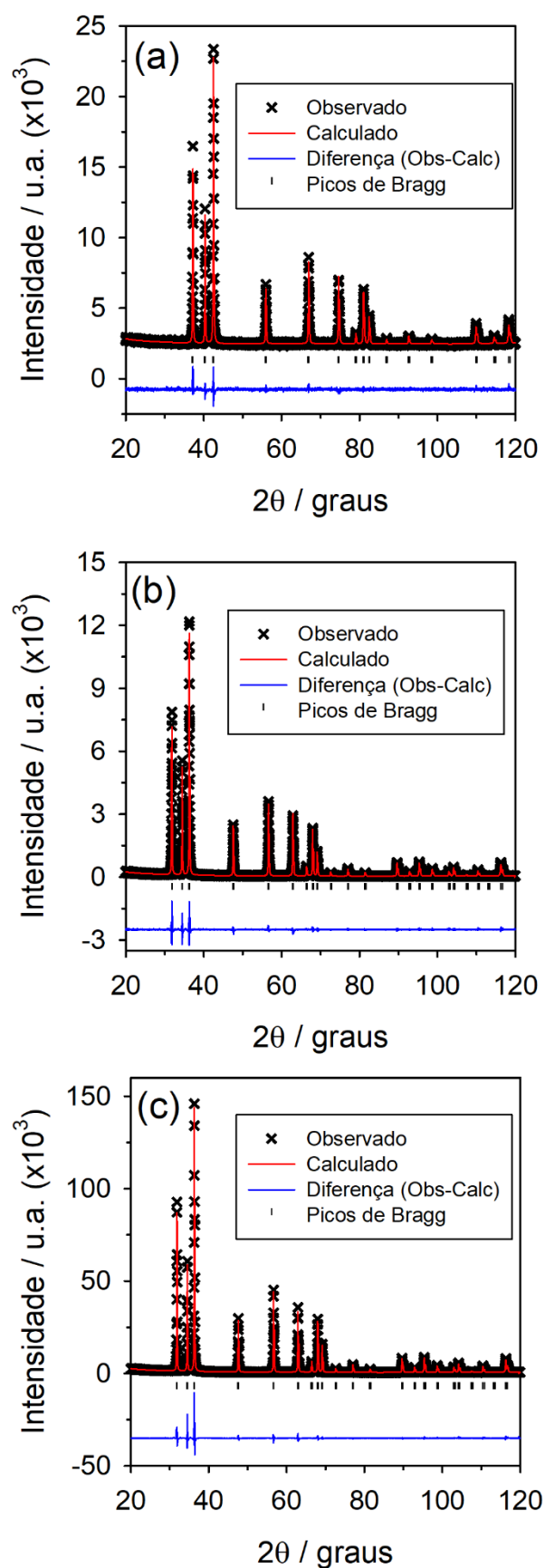
Figura 9 - Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com ampliação de 36 a 44 (2θ).



Fonte: Autor, 2019.

Os picos de difração observados são equivalentes aos do óxido de zinco hexagonal (Ref. ICSD N° 202242). Destaca-se que não se observou fases secundárias nas amostras preparadas, inferindo-se que o material tem pureza elevada, considerando os limites de detecção do equipamento.

A partir dos dados da DRX foi realizado o refinamento dos dados pelo método de Rietveld. Na figura 10 tem-se o gráfico de Rietveld e na Tabela 3 mostra-se os parâmetros de cela unitária e microestrutura (tamanho do cristalito e microdeformação da rede) no material.

Figura 10 - Gráfico de Rietveld das amostras (a) Z0, (b) Z05 e (c) Z15.

Fonte: Autor, 2019.

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos obtidos após o refinamento pelo Método de Rietveld.

		Amostras		
Parâmetros		Z0	Z05	Z15
Constantes de Rede	a = b (Å)	3,2494(3)	3,2505(2)	3,2504(2)
	c (Å)	5,2059(6)	5,2076(4)	5,2072(4)
	c/a (Å)	1,6021	1,6021	1,6021
Volume da Cella Unitária	V (Å³)	47,6030(1)	47,6490(1)	47,6430(1)
Densidade	ρ (g.cm⁻³)	5,6780	5,6720	5,6730
Microdeformação	ε₁₁₁(x10⁻⁴)	3,28	1,46	1,13
	ε₁₀₁(x10⁻⁴)	4,82	2,16	1,65
Tamanho do Cristalito	⟨t⟩_{//} (nm)	252,90	274,50	399,70
	⟨t⟩_⊥ (nm)	216,40	221,40	494,80
Anisotropia da Forma do Cristalito	τ = ⟨t⟩_⊥/⟨t⟩_{//}	0,85	0,80	1,23
Índice de Qualidade do Refinamento	S((χ²)^{1/2})	1,27	1,41	3,67
	R_{wp}(%)	2,42	10,64	8,33
	R_F² (%)	5,6500	3,96	2,84
	R_B(%)	2,6600	1,99	1,14

Fonte: Autor, 2019.

De acordo com os dados da Tabela 3, observa-se que a adição de LI promove variação nos parâmetros da cela unitária das amostras. O volume da cela unitária aumenta ligeiramente com a adição de LI, sendo a amostra com 5 % de líquido iônico a de maior volume. De forma similar, os valores dos parâmetros de rede da cela unitária, *a* e *c*, também aumentam ligeiramente com a adição de líquido iônico, entretanto a relação *c/a* permaneceu constante e próxima de valores encontrados na literatura, o que era esperado, indicando que há a distorção dos ângulos a fim de reduzir a entropia da estrutura (SHARMA; VASHISHTHA; SHAH, 2014; ÖZGÜR, MORKOÇ, 2009).

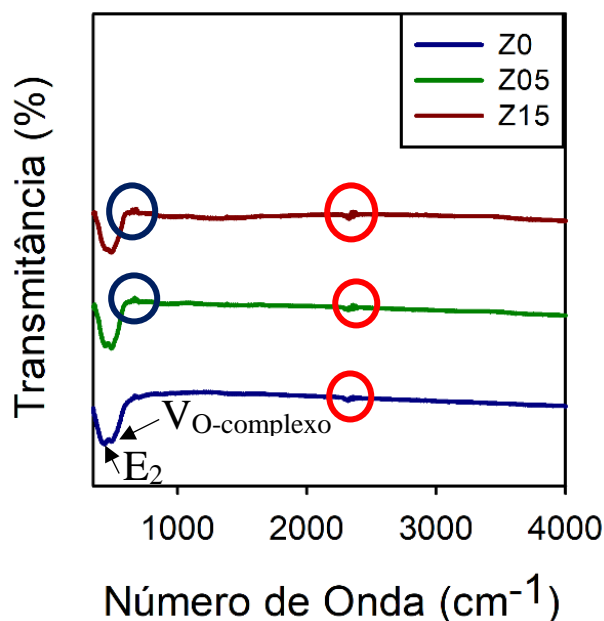
Em contrapartida, a anisotropia do cristalito diminuiu para a amostra com 5 % de LI (mais isotrópico) e aumentou na amostra com 15% de LI, ambas em comparação a amostra Z0. A adição do líquido iônico promoveu um aumento do tamanho do cristalito, tanto na componente paralela ao eixo anisotrópico (⟨*t*⟩_{//}) quanto na perpendicular (⟨*t*⟩_⊥), em ambas as amostras com LI em comparação a Z0. A microdeformação da rede diminuiu com a adição de líquido iônico, tanto na direção [111] quanto da direção [101], indicando que o LI promove a redução de microdefeitos nos cristalitos de ZnO. Observou-se também uma relação entre a microdeformação e o tamanho do cristalito, conforme o aumento do tamanho do cristalito ocorreu a diminuição da microdeformação, sendo que essa relação pode se dar que em estruturas maiores as tensões internas são menores (HASSANIEN; AKL; SÁAEDI,

2018).

Os líquidos iônicos podem alterar o mecanismo de nucleação do ZnO, orientando preferencialmente o crescimento das estruturas em certa direção, a fim de reduzir a entropia da molécula e, por consequência, do sistema como um todo (ANTONIETTI et al, 2004; OPREA, 2014; ZHAO et al, 2017). Essa interferência do líquido iônico explica porque as amostras com 5 e 15 % de LI apresentaram menores microdefeitos nos cristais, assim como maior tamanho de cristalito, já que estes dois parâmetros estão relacionados com o processo de nucleação (ZHAO et al, 2017).

Como mencionado, as amostras também foram caracterizadas utilizando a técnica de FTIR e, na Figura 11 estão apresentados os espectros de transmitância das três amostras.

Figura 11 - Espectros de transmitância no infravermelho das amostras Z0, Z05 e Z15.



Fonte: Autor, 2019.

O espectro mostra uma transmitância característica do ZnO, onde observa-se duas bandas de transmitância intensas entre 426 e 483 cm^{-1} (XIONG et al, 2006). A faixa a 426 cm^{-1} corresponde ao modo E_2 do ZnO hexagonal (Raman ativo) e a banda a 483 cm^{-1} pode estar associada aos defeitos das vacâncias dos complexos de oxigênio ($V_{O\text{-complexo}}$) na molécula de ZnO (XIONG et al, 2006). A intensidade da banda de vacância de oxigênio parece não mudar pela adição de líquidos iônicos, indicando defeitos no *bulk* do material.

Entretanto, a adição de líquido iônico promove a diminuição da intensidade da banda E_2 , indicando uma alteração na morfologia (WU et al, 2006). A banda de transmitância em 2300 cm^{-1} (círculo vermelho) indica a presença de resíduos $-\text{OH}$ e $\text{C} = \text{O}$, provavelmente devido à presença de CO_2 molecular no ar e resíduos do solvente da síntese, o etanol (WU et al, 2006).

As bandas de absorção na faixa de 500 cm^{-1} (círculo azul) são provenientes de erros instrumentais, referentes à adsorção de água na amostra após a calibração do equipamento com pastilhas de KBr, fazendo com que ocorra fenômenos de absorção de luz ao contrário de transmitir. Entretanto, as bandas de transmitância nesta faixa de número de onda são características de ligações $\text{C} - \text{F}$, existentes no líquido iônico utilizado, inferindo-se que mesmo após a calcinação das amostras existe um residual de líquido iônico (LARKING, 2011; GRIFFITHS; HASETH, 2007).

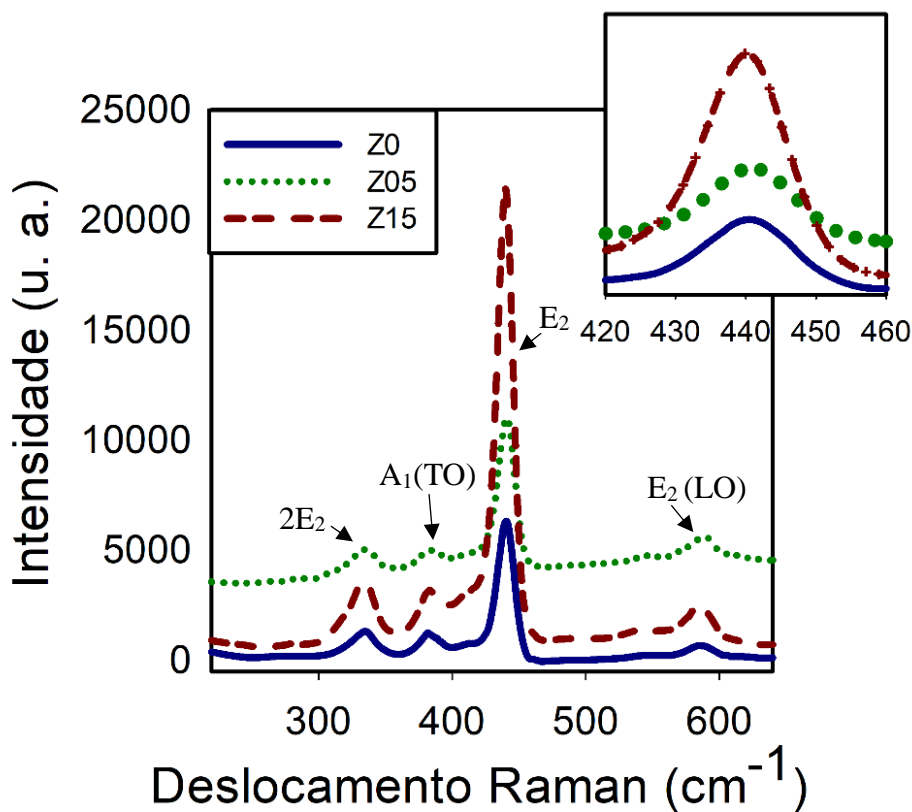
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZnO - SEM E COM LI

Ao todo foram feitos três filmes, um de cada amostra, e as análises abaixo são referentes aos filmes das amostras Z0, Z05 e Z15, que foram nomeados com o mesmo código dos pós, sendo Z0 sem LI, Z05 com 5 % (m/m) de LI e Z15 com 15 % (m/m) de LI. Os filmes apresentaram os seguintes valores de área: $0,33\text{ cm}^2$ para Z0, $0,35\text{ cm}^2$ para Z05 e $0,27\text{ cm}^2$ para Z15.

Para a caracterização estrutural dos filmes realizou-se ensaios de espectroscopia Raman, dispostos no espectrograma da Figura 12. Um único cristal de ZnO hexagonal exibe simetria C_{6v} e produz seis modos de fótons Raman ativos, mas em diferentes geometrias de dispersão, diferentes modos de fótons podem ser detectados. Como mostrado na Figura 12, neste estudo foram detectados quatro modos de fóton: $2E_2$, $A_1(\text{TO})$, E_2 e $E(\text{LO})$ em 333 , 381 , 440 e 585 cm^{-1} , respectivamente. Esses modos de fótons ativos indicam que os cristais de ZnO cresceram sem orientação preferencial quando os filmes foram preparados, formando morfologias não ordenadas (HUANG et al, 2003).

Além disso, verifica-se que a intensidade do pico do fóton E_2 diminui à medida que o tamanho do cristalito diminui (YOSHIKAWA et al, 2008). A ampliação da Figura 12 mostra um aumento da intensidade da banda referente ao fóton E_2 pela adição de líquido iônico, ou seja, o líquido iônico aumenta o tamanho do cristalito, conforme confirmado pela análise de Método de Rietveld.

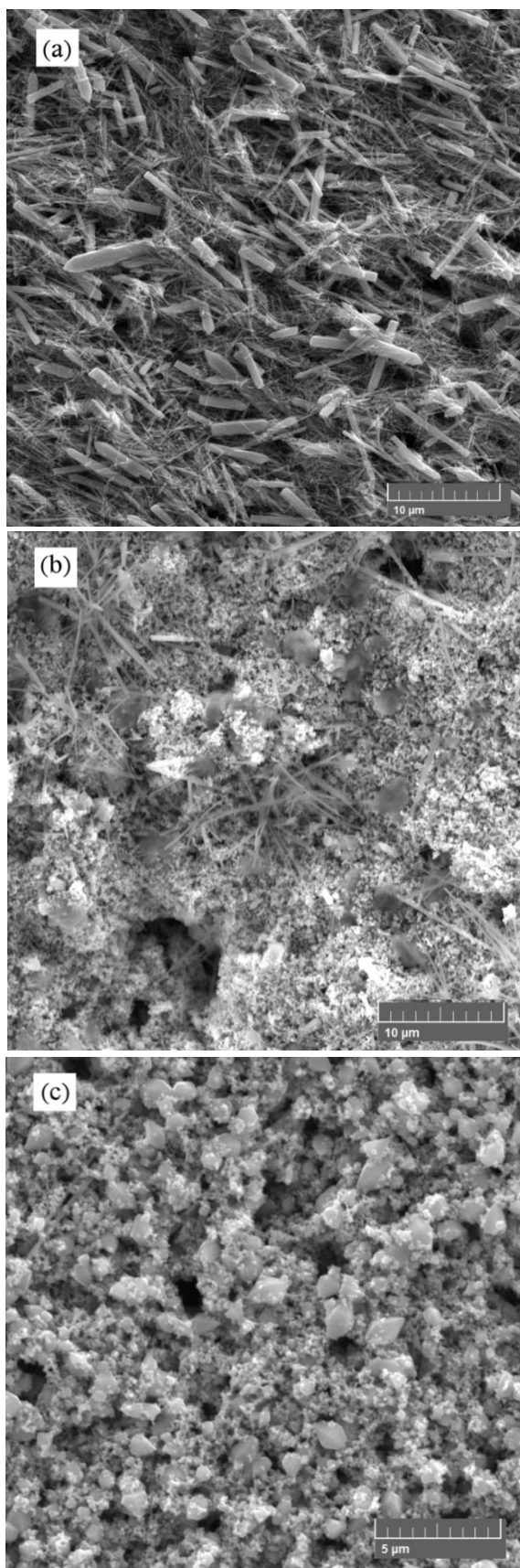
Figura 12 - (a) Espectrograma Raman das amostras Z0, Z05 e Z15.



Fonte: Autor, 2019.

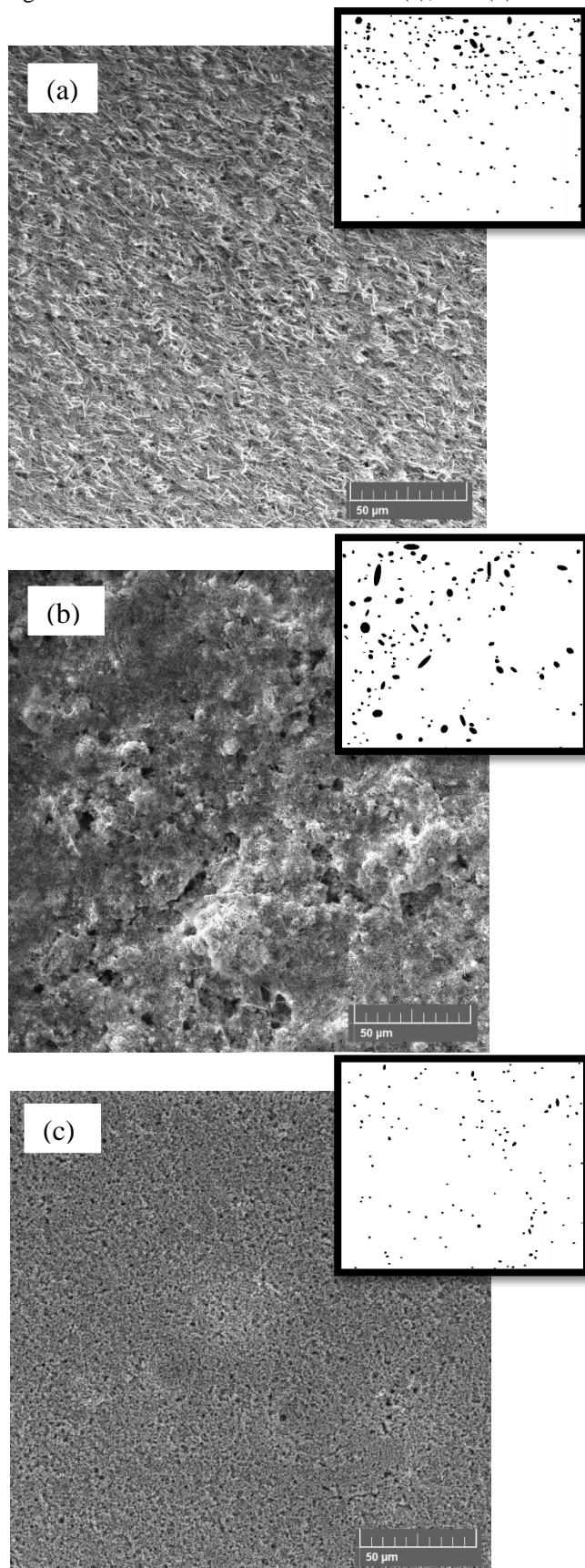
Na Figura 13 estão apresentadas as imagens de MEV para as amostras sem e com LI. A amostra sem líquido iônico, Z0, observa-se que a maioria das estruturas (“bastões” e “agulhas”) tem formato hexagonal com diferentes tamanhos. Ao adicionar 5 % (m/m) de líquido iônico (Z05) obteve-se uma mistura de morfologias (“agulhas” e partículas “esféricas”) e adicionando 15 % (m/m) de líquido iônico, Z15, tem-se partículas esféricas de tamanhos variados. As diferentes formas provavelmente se devem à redução de tensões de interface causadas pelo líquido iônico, indiretamente corroborada pela diminuição na microdeformação da rede apresentada na Tabela 3. Segundo Antoniette et al (2004) o líquido iônico atua como acionador entrópico, ordenando em nanoescala as estruturas durante a síntese.

Figura 13 - Imagens de MEV das amostras (a) Z0, (b) Z05 e (c) Z15.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 14 - Imagens de MEV e binárias dos filmes Z0 (a), Z05 (b) e Z15 (c).



Fonte: Autor, 2019.

A fim de analisar a porosidade dos filmes produzidos, calculou-se a porosidade dos filmes por meio de análise de imagens, com o auxílio do *software* ImageJ®. As imagens utilizadas para o cálculo da porosidade também foram obtidas por MEV (uma imagem de cada amostra), porém com uma ampliação menor das apresentadas na Figura 13. Primeiramente aplicou-se um algoritmo para converter a imagem de MEV em uma imagem binária e os resultados da conversão também estão expostos na Figura 14. Com as imagens binárias o algoritmo do ImageJ® registrou a área total da imagem e a área dos poros, que foram identificados como as elipses pretas. Na Tabela 4 abaixo estão apresentados os resultados de porcentagem de poros e tamanho médio dos poros dos filmes de cada uma das amostras.

Tabela 4 - Porcentagem de poros e tamanho médio dos poros dos filmes analisados.

Amostra	% de Poros	Tamanho Médio dos Poros (μm)
Z0	2,29	2,47
Z05	3,49	7,22
Z15	1,24	3,68

Fonte: Autor, 2019.

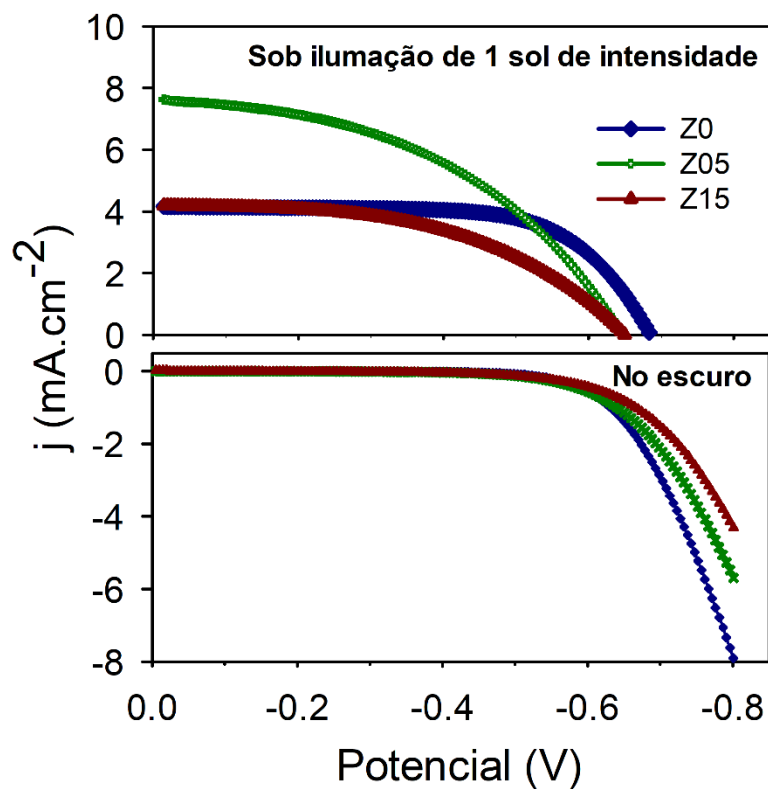
Observou-se que a amostra com 5 % de líquido iônico apresentou maior porosidade, assim como tamanho médio dos poros. A amostra sem líquido iônico apresentou a porosidade intermediária, 2,3 %, entretanto o tamanho dos poros é aproximadamente três vezes menor que a amostra com 5 % de LI. A amostra Z15, com 15 % de LI, apresentou a menor porosidade e tamanho médio dos poros intermediária, 3,68 μm .

Segundo Grätzel (2001) os fotoânodos devem apresentar mesoporos, ou seja, poros de tamanho entre 5 e 50 nm, a fim de obter melhores eficiências em conversão de energia solar. Nesta medida foram quantificados apenas poros entre 1,4 a 17,4 μm devido a resolução das imagens de MEV, entretanto estas análises não excluem a existência de poros de menores dimensões.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

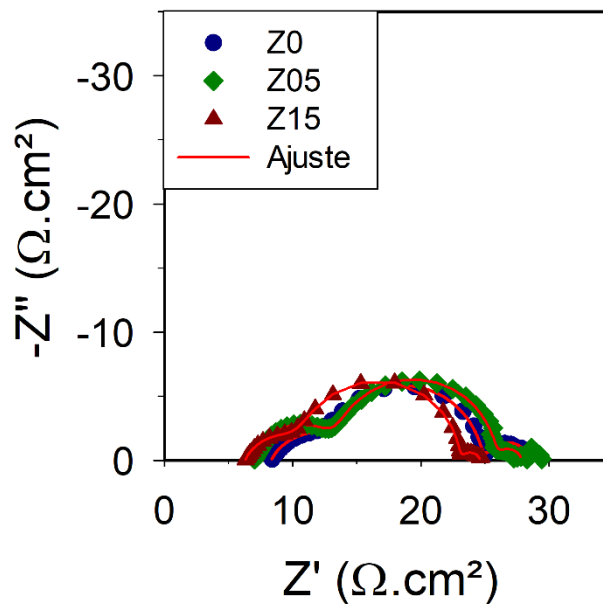
Ao todo foram caracterizados três dispositivos. Na Figura 15 tem-se a curva j-V (densidade de corrente em função do potencial) e na Figura 16 o espectro de impedância eletroquímica (EIE) no potencial de circuito aberto (V_{CA}) dos dispositivos.

Figura 15 - Curva j-V das amostras sem (Z0) e com LI (Z05 e Z15) sob iluminação e no escuro.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 16 - Gráfico de espectroscopia de impedância no V_{OC} sob iluminação das amostras sem e com LI.



Fonte: Autor, 2019.

A partir da curva j-V foram determinados os seguintes parâmetros: potencial de circuito aberto (V_{CA}), potencial máximo (V_{max}), densidade de corrente de curto circuito (j_{CC}), corrente máxima (I_{max}) e potência máxima (P_{max}), que estão apresentados na

Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Parâmetros da curva j-V das células Z0, Z05 e Z15.

AMOSTRA	V _{CA} (V)	J _{CC} (mA.cm ⁻²)	P _{MAX} (mW)	V _{MAX} (V)	I _{MAX} (mA)
Z0	-0,69	4,11	0,63	-0,52	1,23
Z05	-0,65	7,13	0,79	-0,42	1,88
Z15	-0,65	4,08	0,37	-0,43	0,87

Fonte: Autor, 2019.

A partir dos parâmetros apresentados na tabela 5 calculou-se os valores de eficiência (η) e fator de preenchimento (FP) de cada um dos dispositivos, utilizando as equações 2.9 e 2.10, respectivamente. No cálculo dos parâmetros citados foi considerada a intensidade da luz incidente (I_{in}) como 100 mW.cm⁻², aferida antes de cada medida com o piranômetro.

Tabela 6 - Parâmetros eletroquímicos das células Z0, Z05 e Z15.

AMOSTRA	FP	η (%)
Z0	0,67	1,93
Z05	0,47	2,23
Z15	0,52	1,39

Fonte: Autor, 2019.

Os resultados obtidos na Figura 15 j-V evidenciam um efeito positivo do líquido iônico para o fotoânodo Z05, com um potencial de circuito aberto (V_{CA}) de 0,65 V, j_{CC} de 7,13 mA.cm⁻² e eficiência (η) de 2,23 %, quando comparado ao Z0 (V_{CA} = 0,69 V, j_{CC} = 4,11 mA.cm⁻² e η = 1,93 %). Isto é, uma melhora de 13 % na eficiência. Contudo, a célula pode ser otimizada, uma vez que o fator de preenchimento está 30 % menor em relação ao Z0 e, também, em uma célula ideia o FP é em torno de 0,7-0,8 (GÓES, 2010). Nesse caso isso está diretamente ligado à uma resistência em série maior para o filme de Z05, fato observado na Figura 16. Um dos aspectos no processo de ganho de corrente é a não perda de carga por recombinação na interface semicondutor/eletrólito (FABREGAT-SANTIAGO et al, 2005). Em linhas gerais, a recombinação ou transferência de carga na interface semicondutor/eletrólito é governada pela relação Butler-Volmer.

$$j_{B-V} = j_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha}{k_B T} \right) - \exp \left[- \frac{(1-\alpha)}{k_B T} E \right] \right\} \quad (4.1)$$

sendo j_0 a densidade de corrente de troca ou de intercâmbio (depende da composição da solução adjacente ao eletrodo, da temperatura e a natureza da superfície do eletrodo), α o fator de transferência ($\alpha = 0 \dots 1$). Nas CSSCs a transferência direta de elétrons da banda de condução para o par redox é dependente desse o fator α (GÓES, 2010).

A partir dos dados das medidas EIE (Figura 16) temos que as resistências de transferência de carga (R_{tc}) para as amostras Z0, Z05 e Z15 são 11,14; 12,03 e 11,90 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. A R_{tc} é ligeiramente maior para Z05 no V_{ca} que evidencia o ligeiro aumento na corrente, em função da menor perda de carga elétrica pela recombinação na interface ZnO/eletrólito. De fato, esses resultados preliminares mostram que a menor perda de recombinação na interface ZnO/eletrólito para o filme com 5 % de LI, contribuindo para ~42 % de aumento na densidade de corrente quando comparado ao Z0 e Z15. Essa característica está diretamente ligada a morfologia final do filme nanoestruturado.

Com base nos resultados, estima-se que houve uma melhora no processo de transferência de carga e, também, na redução do processo de recombinação dos elétrons na interface do semicondutor/eletrólito. Essas duas etapas estão diretamente ligadas as características microestruturais da estrutura cristalina do ZnO e da morfologia final dos filmes de ZnO com LI. Infere-se que o aumento da eficiência está ligado ao aumento da porosidade dos filmes, já que o dispositivo de maior eficiência foi feito com o fotoânodo Z05, que possui a maior porcentagem de poros, ~3,5 %. O aumento da porcentagem de poros contribui para o mecanismo de adsorção do corante, o que explica no aumento na densidade de corrente da amostra Z05 em relação as demais amostras (KUMAR et al, 2017).

Com os resultados da caracterização eletroquímica das CSSC analisou-se a possibilidade da aplicação em um protótipo de clivagem fotoeletroquímica da água, utilizando os fotoânodos desenvolvidos para a ativação do catalisador de platina (Pt^0), conforme descrito na seção 2.4 deste trabalho. Entretanto, verificou-se que para que ocorra a oxidação da água o fotoânodo deve possuir densidade corrente acima de $14 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e eficiência de fotoconversão em torno de 15 % (BRENNAMAN et al, 2016). Assim, é preciso buscar o aumento da densidade de corrente dos filmes de ZnO com LI.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras de ZnO sintetizadas com diferentes concentrações do líquido iônico TEA-PS.BF₄ apresentaram pureza superior a 93 % em uma única fase, conforme confirmado pela técnica de difração de raios X. O refinamento dos dados de DRX evidenciou a influência do LI no tamanho do cristalito, na microdeformação e na anisotropia da rede cristalina. O tamanho do cristalito aumentou com a adição do líquido iônico enquanto a anisotropia e a microdeformação diminuíram, já que ao aumentar o tamanho do cristalito espera-se a redução de tensões internas na estrutura.

Em relação aos filmes confeccionados, observou-se um aumento da porosidade para a amostra com 5 % de LI e analogamente verificou-se um aumento do tamanho médio dos poros. A espectroscopia Raman dos filmes mostrou um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da concentração do líquido iônico, reafirmando os resultados observados com o refinamento dos dados de DRX.

A caracterização eletroquímica das células evidenciou a melhoria do fotoânodo com 5 % de LI, que apresentou uma eficiência de 2,23 % e densidade de corrente de 7,13 mA.cm⁻², já que em comparação ao fotoânodo sem líquido iônico tem-se uma eficiência de 1,93 % e densidade de corrente de 4,11 mA.cm⁻². Observou-se, por espectroscopia de impedância eletroquímica, que o líquido iônico contribuiu para aumento da resistência a transferência de carga, ou seja, diminui a recombinação na interface semiconductor/eletrólito do dispositivo.

Dessa forma, concluiu-se que o líquido iônico influencia a estrutura cristalina e morfologia do óxido de zinco, promovendo a melhora nas respostas eletroquímicas de CSSC nas quais esse material foi aplicado, quando utilizado na proporção de 5 % (m/m). Sugere-se uma análise mais detalhada em relação à porosidade dos filmes, utilizando técnicas como BET, bem como a análise dos mecanismos cinéticos de oxidação e redução durante a fotoconversão. Além disso, para melhorar a reprodutibilidade da confecção das CSSC's se faz necessário um estudo reológico da suspensão, visando a otimização e padronização dos filmes.

Nos trabalhos futuros sugere-se alterar a proporção de líquido iônico durante a síntese, realizando um planejamento experimental para uma análise estatística das respostas exploradas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ANTONIETTI, M.; KUANG, D.; SMARSLY, B.; ZHOU, Y. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 38, p. 4988-4992, 2004.
- ARGUELLO, S. A. Uso de Líquidos Iônicos na síntese de ZnO para aplicação em células fotoeletroquímicas. 2019. 106 f. **Dissertação** (Mestrado em Física Aplicada) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.
- BAKING, A.; BEHREND, A.; WAGNER, A.; WAAG, A. Fabrication of ZnO Nanostructures. In: WILLANDER, Magnus. **Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications**. Pan Stanford, 2014. Cap 1, p. 1-42.
- BRAGA JR., W. B.; MACÊDO, W. N.; PINHO, J. T., 2014. Analysis of characteristic parameters of commercial photovoltaic modules. **Energy Procedia**, v. 57, p. 4–13, 2014.
- BRENNAMAN, M. K.; DILLON, R. J.; ALIBABAEI, L.; GISH, M. K.; DARES, C. J.; ASHFORD, D. L.; MEYER, T. J. Finding the way to solar fuels with dye-sensitized photoelectrosynthesis cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 40, p. 13085-13102, 2016.
- CHAKRABORTY, M.; ROY, D.; BISWAS, A.; THANGAVEL, R.; UDAYABHANU, G. Structural, optical and photo-electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanorods arrays covered with α -Fe₂O₃ nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, n. 79, p. 75063-75072, 2016.
- CHATTERJEE, S. Performance of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) Fabricated with Zinc Oxide (ZnO) Nanopowders and Nanorods. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, n. 6, p. 2713-2718, 2018.
- CHENG, B.; SAMULSKI, E. T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. **Chemical Communications**, n. 8, p. 986-987, 2004.
- CHOU, H.; HSU, H.. The effect of annealing temperatures to prepare ZnO seeds layer on ZnO nanorods array/TiO₂ nanoparticles photoanode. **Solid-State Electronics**, v. 116, p. 15-21, 2016.
- ENDRES, F.; ABBOTT, A.; MACFARLANE, D. **Electrodeposition from ionic liquids**. WILEY-VCH Verlag, 2017.
- FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; BOSCHLOO, G.; HAGFELDT, A. Influence of electrolyte in transport and recombination in dye-sensitized solar cells studied by impedance spectroscopy. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1-4, p. 117-131, 2005.
- FAN, J.; GÜELL, F.; FÁBREGA, C.; SHAVER, A.; CARRETE, A.; ANDREU, T.; CABOT, A. Enhancement of the photoelectrochemical properties of Cl-doped ZnO

nanowires by tuning their coaxial doping profile. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 26, p. 262102-1-262102-4, 2011.

FAN, K.; YU, J.; HO, W. Improving photoanodes to obtain highly efficient dye-sensitized solar cells: a brief review. **Materials Horizons**, v. 4, n. 3, p. 319-344, 2017.

FANG, J.; FAN, H.; TIAN, H.; DONG, G. Morphology control of ZnO nanostructures for high efficient dye-sensitized solar cells. **Materials Characterization**, v. 108, p. 51-57, 2015.

WUU, D.; WU, C.; HORNG, R. Metalorganic Vapor Deposition and Characterization of ZnO-Based Nanostructures and Thin Films. In: FENG, Z. C. **Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume One**. 1ed. USA, LLC: 2012. Cap. 1, p. 3-57.

FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 6, p. 892-900, 1994.

GEMEINER, P.; MIKULA, M.. The relation between TiO₂ nano-pastes rheology and dye sensitized solar cell photoanode efficiency. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 605-611, 2015.

GOÉS, M. S. Análise de Nanoestrutura por Espectroscopia de Impedância para Células Fotoeletroquímicas. 2010. 134 f. **Tese** (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara.

GÓES, M. S.; JOANNI, E.; MUNIZ, E. C.; SAVU, R.; HABECK, T. R.; BUENO, P. R.; FABREGAT-SANTIAGO, F. Impedance spectroscopy analysis of the effect of TiO₂ blocking layers on the efficiency of dye sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, n. 23, p. 12415-12421, 2012.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. Springer, 2018.

GONG, J.; SUMATHY, K.; QIAO, Q.; ZHOU, Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): advanced techniques and research trends. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 234-246, 2017.

GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338-344, 2001.

GRIFFITHS, P. R.; DE HASETH, J. A. **Fourier transform infrared spectrometry**. John Wiley & Sons, 2007.

GUERIN, V. M.; MAGNE, C.; PAUPOITÉ, T.; LE BAHERS, T.; RATHOUSKY, J. Electrodeposited Nanoporous versus Nanoparticulate ZnO Films of Similar Roughness for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 12, p. 3677-3685, 2010.

HAGFELDT, A.; VLACHOPOULOS, N. Dye-Sensitized Solar Cells. In: LIRA-CANTU, M. **The future of semiconductor oxides in next-generation solar cells**. Elsevier, 2017. cap 6, p. 183-239.

HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G.; SUN, L.; KLOO, L.; PETTERSSON, H. Dye-sensitized solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6595-6663, 2010.

HASSANIEN, A. S.; AKL, A. A.; SÁAEDI, A. H. Synthesis, crystallography, microstructure, crystal defects, and morphology of $\text{Bi}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ nanoparticles prepared by sol-gel technique. **CrystEngComm**, v. 20, n. 12, p. 1716-1730, 2018.

HEWLETT, R. M.; MCLACHLAN, M. A. Surface structure modification of ZnO and the impact on electronic properties. **Advanced Materials**, v. 28, n. 20, p. 3893-3921, 2016.

HOLLARS, D. R. **Thin-film solar cells**. U.S. Patent n. 6,974,976, 13 dez. 2005.

HUANG, Y.; LIU, M.; LI, Z.; ZENG, Y.; LIU, S. Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol-gel process. **Materials Science and Engineering**, v. 97, n. 2, p. 111-116, 2003.

JAROSIK, A.; KRAJEWSKI, S. R.; LEWANDOWSKI, A.; RADZIMSKI, P. Conductivity of ionic liquids in mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 123, n. 1, p. 43-50, 2006.

KANG, X.; SUN, X.; HAN, B. Synthesis of functional nanomaterials in ionic liquids. **Advanced Materials**, v. 28, n. 6, p. 1011-1030, 2016.

KAR, S.; PAL, B. N.; CHAUDHURI, S.; CHAKRAVORTY, D. One-Dimensional ZnO Nanostructure Arrays: Synthesis and Characterization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 10, p. 4605-4611, 2006.

KIM, H. S.; LEE, C. R.; IM, J. H.; LEE, K. B.; MOEHL, T.; MARCHIORO, A.; GRÄTZEL, M. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. **Scientific Reports**, v. 2, p. 591, 2012.

KIM, K.; UTASHIRO, K.; ABE, Y.; KAWAMURA, M. Structural properties of zinc oxide nanorods grown on Al-doped zinc oxide seed layer and their applications in dye-sensitized solar cells. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2522-2533, 2014.

KLINGSHIRN, C. F.; WAAG, A.; HOFFMANN, A.; GEURTS, J. **Zinc Oxide**. 1ed. USA, Springer: 2010.

KUMAR, R.; UMAR, A.; KUMAR, G.; NALWA, H. S.; KUMAR, A.; AKHTAR, M. S. Zinc oxide nanostructure-based dye-sensitized solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 9, p. 4743-4795, 2017.

LARKIN, P. **Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation**. Elsevier, 2011.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R.B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los

Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory Report LAUR., p. 86-748, 2000.

LEE, W. J.; RAMASAMY, E.; LEE, D. Y.; SONG, J. S. Dye-sensitized solar cells: Scale up and current-voltage characterization. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 18, p. 1676-1680, 2007.

LI, Z.; JIA, Z.; LUAN, Y.; MU, T. Ionic liquids for synthesis of inorganic nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 12, n. 1, p. 1–8, 2008.

LIN, J.; HU, P.; ZHANG, Y.; FAN, M.; HE, Z.; NGAW, C. K.; TAN, T. T. Y. Understanding the photoelectrochemical properties of a reduced graphene oxide–WO₃ heterojunction photoanode for efficient solar-light-driven overall water splitting. **RSC Advances**, v. 3, n. 24, p. 9330-9336, 2013.

LIMA, R. D. M. C.; MEDEIRO, R. A. D.; FONSECA, M. G.; DHERE, N. G.; SHINDE, O.; SCHNELLER, E.; CRUZ, L. R. Characterization of CIGS thin film solar cells. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017.

MARTINSON, A. B.; GÓES, M. S.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; BISQUERT, J.; PELLIN, M. J.; HUPP, J. T. Electron transport in dye-sensitized solar cells based on ZnO nanotubes: evidence for highly efficient charge collection and exceptionally rapid dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 16, p. 4015-4021, 2009.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2017**. EPE – Empresa de Pesquisa Energética, 232 p., 2017. Disponível em: <http://www.epe.gov.br>. Data de acesso em: 17 de julho de 2019.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide fundamentals, materials and device technology**. Wiley-VCH, 2009.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. U.S. Department of Energy. **Best Research-Cell Efficiencies**. Disponível em: <<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs>>. Data de acesso em: 08 de agosto de 2018.

National Institutes of Health (NIH), **ImageJ: Image Processing and Analysis Java software** (Version 1.51). Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>>. Data de acesso em: 28 de março de 2019.

OPREA, O.; CIOCIRLAN, O.; BADANOIU, A.; VASILE, E. Synthesis and characterization of ZnO nanostructures obtained in mixtures of ionic liquids with organic solvents. **Open Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 749-756, 2014.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737-740, 1991.

PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; DE ABREU, S. L.; RÜTHER, R. **Atlas brasileiro de energia solar**. 2ed. São José dos Campos: INPE, 2017.

RANI, S.; SURI, P.; SHISHODIA, P. K.; MEHRA, R. M. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol–gel route for dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 12, p. 1639-1645, 2008.

RAVANBAKHSH, A.; RASHCHI, F.; KHAYYAM NEKOU EI, R.; MORTAZAVI SAMARIN, M. Synthesis and characterization of porous zinc oxide nano-flakes film in alkaline media. **Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials**, v. 51, n. 1, p. 32-42, 2018.

RETAMAL, J. R. D., CHEN, C. Y., LAI, K. Y., & HE, J. H. ZnO based Nanostructures. In: FENG, Z. C. **Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume Two, Devices and Nano-Engineering**, 1ed. USA, CRC: 2013, v. 2, p. 133-174.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.

SACCO, A. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 814–829, 2017.

SENGUPTA, D.; DAS, P.; MONDAL, B.; MUKHERJEE, K. Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 356-376, 2016.

SHARMA, A.; CHAKRABORTY, M.; THANGAVEL, R.; & UDAYABHANU, G. Hydrothermal growth of undoped and boron doped ZnO nanorods as a photoelectrode for solar water splitting applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 85, n. 1, p. 1-11, 2017.

SHARMA, J.; VASHISHTHA, M.; SHAH, D. O. Crystallite size dependence on structural parameters and photocatalytic activity of microemulsion mediated synthesized ZnO nanoparticles annealed at different temperatures. **Global Journal of Science Frontier Research**, v. 14, n. 5, p. 18-32, 2014.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. Wiley, 2005.

SOILLE, P. **Morphological image analysis: principles and applications**. 2^a Ed. Springer, 2013.

SONG, K.; JIANG, Q.; DU, P.; YANG, Y.; XIONG, J.; CUI, C. Novel structure of TiO₂-ZnO core shell rice grain for photoanode of dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 261, p. 1-6, 2014.

STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder

diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 2, p. 281-289, 1999.

TADROS, T. F. **Emulsions: Formation, stability, industrial applications**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016.

TAN, W. K.; KAWAMURA, G.; MATSUDA, A. Design of ZnO Nano-Architectures and Its Applications. In: CHEONG, K. Y. **Two-Dimensional Nanostructures for Energy-Related Applications**, 1 ed. USA, CRC: 2017, v. 1 p. 296 - 331.

TOBY, B. H. EXPGUI a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210-213, 2001.

VITTAL, R.; HO, K. Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. **Renewable and Sustainable Energy Eviews**, v. 70, p. 920-935, 2017.

WANG, Q.; MOSER, J. E.; GRÄTZEL, M. Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 31, p. 14945-14953, 2005.

WANG, Q.; ITO, S.; GRÄTZEL, M.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; MORA-SERO, I.; BISQUERT, J.; IMAI, H. Characteristics of high efficiency dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 50, p. 25210-25221, 2006.

WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; SHINODA, K. **X-Ray diffraction crystallography introduction, examples and solved problems**. Springer, 2011.

WILKES, J. S.; LEVISKY, J. A.; WILSON, R. A.; HUSSEY, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 1263-1264, 1982.

WILL, G. **Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data**. Springer Science & Business Media, 2006.

WILLIAMS, J. Doctor-Blade Process. **Technology Ceramic Fabrication Processes - Treatise on Materials Science and Technology**, p. 173–198, 1976.

WIRTH, H.; SCHNEIDER, K. Recent facts about photovoltaics in Germany. **Fraunhofer ISE**, 2019. Disponível em: <<https://www.pv-fakten.de>>. Data de acesso em: 17 de julho de 2019.

WU, L.; WU, Y.; PAN, X.; KONG, F. Synthesis of ZnO nanorod and the annealing effect on its photoluminescence property. **Optical Materials**, v. 28, n. 4, p. 418-422, 2006.

WUU, D.; WU, C.; HORNG, R. Metalorganic Vapor Deposition and Characterization of ZnO-Based Nanostructures and Thin Films. In: FENG, Z. C. **Handbook of Zinc Oxide and Related Materials: Volume One**. 1ed. USA, LLC: 2012. Cap. 1, p. 3-57.

XIONG, G.; PAL, U.; SERRANO, J. G.; UCER, K. B.; WILLIAMS, R. T.

Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. **Physica Status Solidi C**, v. 3, n. 10, p. 3577-3581, 2006.

YENGANTIWAR, A.; PALANIVEL, S.; ARCHANA, P. S.; MA, Y., PAN, S.; GUPTA, A. Direct liquid injection chemical vapor deposition of molybdenum-doped bismuth vanadate photoelectrodes for efficient solar water splitting. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 11, p. 5914-5924, 2017.

YOSHIKAWA, M.; INOUE, K.; NAKAGAWA, T.; ISHIDA, H.; HASUIKE, N.; HARIMA, H. Characterization of ZnO nanoparticles by resonant Raman scattering and cathodoluminescence spectroscopies. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 11, p. 113115, 2008.

ZHAO, S.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; ZHANG, C.; SHENG, X.; FANG, J.; YANG, Y. Ionic liquid-assisted synthesis of highly dispersive bowknot-like ZnO microrods for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 400, p. 269-276, 2017.

ZHANG, Q.; DANDENEAU, C. S.; ZHOU, X.; CAO, G. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 21, n. 41, p. 4087–4108, 2009.

ZHANG, Z.; YUAN, Y.; LIANG, L.; CHENG, Y.; SHI, G.; JIN, L. Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode for azo dye degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2-3, p. 517-522, 2008.